

# **Dichteabhängige Untersuchung der kollektiven Anregungen in expandiertem fluiden Rubidium**

Dissertation  
zur  
Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie  
der Philipps-Universität Marburg  
vorgelegt von

**Dipl. Chem. Daniel Szubrin**

aus Kirchen/Sieg

Marburg/Lahn 2016

Einreichungsdatum:	03.03.2016
Prüfungstermin:	19.04.2016
Erstgutachter:	Prof. Dr. Wolf-Christian Pilgrim
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Dr. h.c. mult. Friedrich Hensel
Hochschulkennziffer:	1180

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Juli 2007 bis Januar 2016 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg unter der Anleitung von Prof.Dr. W.-Ch. Pilgrim angefertigt und vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg als Dissertation am 19.04.2016 angenommen.

Für meine Familie

Alexandra, Lea-Marie, Hannah, Pius und Magnus

Für das Können gibt es nur einen Beweis: das Tun.

*Marie Freifrau von Ebner-Eschenbach*





# Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation beschreibt die dichteabhängigen Untersuchungen des dynamischen Streugesetzes von Rubidium im Dichtebereich von  $1,48$  bis  $0,83 \text{ g cm}^{-3}$ . Hierbei wurde ein besonderes Augenmerk auf charakteristische Änderungen der kollektiven Anregungen gelegt, die einen experimentellen Hinweis auf eine Instabilität des Elektronengases geben, welche schon seit vielen Jahren theoretisch vorhergesagt wird, jedoch bisher experimentell nicht eindeutig belegt werden konnte.

Die experimentellen Daten wurden mit Hilfe der inelastischen Neutronenstreuung erhalten. Hierzu wurde an verschiedenen Neutronen-Flugzeit-Spektrometern der doppelt differentielle Streuquerschnitt für Impulsüberträge von  $0,3 \text{ \AA}^{-1}$  bis  $2,5 \text{ \AA}^{-1}$  sowie Energieüberträge von  $\pm 20 \text{ meV}$  aufgezeichnet und somit auch die erste Brillouin-Zone abgedeckt. Dieser Bereich der kinematischen Ebene war bisher aus technischen Gründen unzugänglich. Dementsprechend bilden die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Spektren - in Bezug auf den Dichte- als auch auf den kinematischen Bereich - ein elementares Bindeglied zu den bereits für flüssige Alkalimetalle vorhandenen experimentellen Daten.

Nach einer sehr genauen Datenreduktion konnte die reine Streuintensität in den dynamischen Strukturfaktor transformiert werden. Die hieraus mittels Integration erhaltenen statischen Strukturfaktoren zeigen eine exzellente Übereinstimmung mit der Literatur und sind somit ein Nachweis für die sehr gute Qualität der experimentellen Daten und der in der Neutronenstreuung immer durchzuführenden Datenkorrekturen.

Im Folgenden wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei interessante  $Q$ -Bereiche des dynamischen Strukturfaktors dichteabhängig analysiert. Zum Einen handelt es sich dabei um den Bereich kleinerer  $Q$ -Werte, bei denen kollektive Schwingungsmoden gut untersucht werden können, zum Anderen um den Bereich in der Nähe des Strukturfaktormaximums. In beiden Fällen zeigen die dabei erhaltenen Parameter einen deutlich veränderten dichteabhängigen Verlauf im Bereich zwischen  $1,2 \text{ g cm}^{-3}$  und  $0,9 \text{ g cm}^{-3}$ . Dieser Dichtebereich entspricht in etwa dem der vorhergesagten Instabilität.

Darüber hinaus geben die untersuchten Parameter Hinweise auf einen Verlauf des Metall-Nichtmetallübergangs in expandierten Alkalimetallen, der sich deutlich von dem bisher vermuteten Bild unterscheidet. Die gefundenen Resultate legen nahe, dass ab einer Dichte von  $1,2 \text{ g cm}^{-3}$  die einfache metallische Flüssigkeit in eine Nanoe-mulsion aus metallischen und nichtmetallischen Domänen übergeht. Bei weiterer Expansion verändert sich die Konzentration der beiden Domänen dahingehend, dass der Volumenanteil der nichtmetallischen Phase zu- und der der metallischen Phase abnimmt, bis bei ca.  $0,9 \text{ g cm}^{-3}$  nur noch ein nichtmetallisches Fluid übrigbleibt. Dieses Bild ist in Übereinstimmung mit einem kürzlich von Hensel und Ruland vorgeschlagenen Szenario für den Dichte-induzierten Metall-Nichtmetallübergang in expandiertem

flüssigen Quecksilber<sup>[1]</sup>. Zusätzlich gibt der Vergleich des im Rahmen dieser Arbeit bei verschiedenen Dichten erhaltenen statischen Strukturfaktors mit Literaturdaten Hinweise darauf, dass die Bildung der Nanoemulsion kinetische gehemmt ist und nach Erreichen der thermodynamischen Bedingungen eine mehrstündige Equilibrierungszeit benötigt.

# Summary

The current thesis describes the density-dependent studies of the dynamic scattering law of Rubidium in the density range from 1,48 to 0,83 g cm<sup>-3</sup>. Specific focus was given to characteristic changes of collective excitations, which indicates for a theoretically predicted instability of the electron gas, which could not be clearly proven experimentally, yet.

The experimental data were obtained using the inelastic neutron scattering technique. Therefore different experiments have been performed at different neutron time-of-flight spectrometer to measure the partial differential cross section for momentum transfer of 0,3 Å<sup>-1</sup> to 2,5 Å<sup>-1</sup> as well as energy transfers of  $\pm 20$  meV. Thus, the covered kinematic range includes the interesting first Brillouin zone which due to technical reasons was inaccessible until now.

The static structure factors obtained by integration of the dynamic structure factors show an excellent agreement with literature and are thus an evidence of the very good quality of experimental data and their treatment.

The density dependent analysis of the dynamic structure factor at the first structure factor maximum as well as in the first Brillouin zone show tremendous changes for all analyzed parameters at densities from 1,2 g cm<sup>-3</sup> to 0,9 g cm<sup>-3</sup>. This range matches exactly the one where the instability was predicted.

Moreover, parameters examined show evidence on a process of metal-nonmetal transition which significantly differs from the previous concept. It seems likely that the metallic liquid transfers into a nano-emulsion of metallic and non-metallic domains starting at densities of about 1.2 g cm<sup>-3</sup>. With further expansion the metallic domain disappears completely. This complies with a recent proposal of Hensel and Ruland regarding the density-induced metal-nonmetal transition of expanded liquid Mercury. Additionally, comparison of experimental data with literature on static structure factor show evidence that the transformation into the nano-emulsion needs an equilibration time of several hours after thermodynamic conditions are reached.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Zusammenfassung / Summary</b>	<b>I</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen</b>	<b>11</b>
2.1 VAN HOVE-Paarkorrelationsfunktion und der dynamische Strukturfaktor	11
2.2 Modelle zur Berechnung des dynamischen Strukturfaktors einer Flüssigkeit . . . . .	15
2.2.1 Das Streugesetz im Hydrodynamischen Grenzfall . . . . .	15
2.2.2 Das Streugesetz des idealen Gases . . . . .	17
2.2.3 Das Streugesetz in der viskoelastischen Näherung . . . . .	18
<b>3 Experimentelles</b>	<b>21</b>
3.1 Flugzeit-Spektrometrie . . . . .	21
3.1.1 Funktionsweise eines Flugzeitspektrometers . . . . .	23
3.1.2 Das Flugzeitspektrometer IN4 . . . . .	25
3.1.3 Das Flugzeitspektrometer BRISP <sup>[2,3]</sup> . . . . .	27
3.2 Planung und Bau des neuen Fermi-Choppers am Brillouin-Spektrometer BRISP . . . . .	30
3.2.1 Zielvorgaben für die Konstruktion des neuen Fermi Chopper am BRISP-Spektrometer . . . . .	31
3.2.2 Konstruktion des Chopper-Rotors . . . . .	32
3.2.3 Gesamtkonzept . . . . .	32
3.2.4 Fermi-Paket . . . . .	35
3.2.5 Fertigstellung des neuen Fermi-Chopper Systems . . . . .	36
3.3 Streuprobe und Probenumgebung . . . . .	38
3.4 Durchführung des Experimentes . . . . .	45
3.4.1 Aufbau und Justierung der Probenumgebung . . . . .	45
3.4.2 Vanadiummessung . . . . .	45
3.4.3 Cadmiummessung . . . . .	46
3.4.4 Messung der Leerzelle . . . . .	46
3.4.5 Probenmessung . . . . .	46
<b>4 Datenreduktion und Auswertung der Messdaten</b>	<b>48</b>
4.1 Der doppelt differentielle Streuquerschnitt . . . . .	48
4.2 Datenreduktion . . . . .	49
4.2.1 Umwandlung von Flugzeit in Energie . . . . .	52

4.2.2	Korrektur auf Mehrfachstreuereffekte . . . . .	53
4.2.3	Selbstschwächungskorrektur nach Paalman und Pings . . . . .	56
4.2.4	Absolutnormierung - Vanadiumkorrektur . . . . .	59
4.3	Berechnung und Normierung des dynamischen Strukturfaktors $S(Q, \omega)$	61
4.4	Energieauflösung der Flugzeitspektrometer IN4 und BRISP . . . . .	62
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>68</b>
5.1	Dichteabhängigkeit des dynamischen Streugesetzes im Bereich kleinerer Impulsüberträge . . . . .	69
5.1.1	Quantitative Analyse der Dichteabhängigkeit der Spektrenintensität im Bereich kleinerer Q-Werte . . . . .	70
5.1.2	Quantitative Analyse der Dichteabhängigkeit der Spektrenintensität des Strukturfaktormaximums . . . . .	76
5.2	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	82
5.2.1	Flüssiges Rubidium bei höherer Dichte ( $\rho > 1,2 \text{ g cm}^{-3}$ ) . . . . .	83
5.2.2	Flüssiges Rubidium bei niedriger Dichte ( $\rho < 1,2 \text{ g cm}^{-3}$ ) . . . . .	93
5.3	Abschließende Betrachtungen zur Intensität . . . . .	97
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>101</b>
	<b>Anhang</b>	<b>105</b>

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematische Darstellung der Dichte-Temperatur und Druck-Temperatur-Projektionen des Phasendiagramms eines Alkalimetalls. . . . .	3
1.2	Isochoren für Cäsium und Rubidium <sup>[4]</sup> . . . . .	6
1.3	Binnendruck $p_i$ für fluides Rubidium <sup>[4]</sup> als Funktion des Molvolumens. . . . .	7
1.4	Dichteabhängigkeit der lokalen Struktur in fluidem Rubidium. <sup>[5]</sup> . . . . .	9
2.1	Vergleichende Darstellung des dynamischen Streugesetzes im hydrodynamischen Grenzfall (a) und im Gaslimes (b). . . . .	17
3.1	Schematische Darstellung des Streuprozesses im Impulsraum. . . . .	22
3.2	Kinematische Ebenen der Flugzeitspektrometer IN4, IN6 und BRISP-. . . . .	23
3.3	Schematische Darstellung eines ToF-Spektrometers . . . . .	24
3.4	Schematische Darstellung des Flugzeitspektrometers IN4 (Draufsicht) <sup>[6]</sup> . . . . .	26
3.5	Nachgerüsteter Kleinwinkeldetektor des Spektrometer IN4. . . . .	27
3.6	Schematische Darstellung des Flugzeitspektrometers BRISP (Seitenansicht) <sup>[3]</sup> . . . . .	28
3.7	Verschiedene BRISP-Komponenten <sup>[2]</sup> . . . . .	29
3.8	CAD-Zeichnung des PSD-Detektors, isometrischen Rück- und Frontansicht. . . . .	29
3.9	Auf Simulationsrechnungen für hohe Rotationsfrequenzen basierende Konstruktionszeichnung des Rotors. . . . .	33
3.10	Mit der ZAT erstelltes Gesamtkonzept zur Konstruktion des BRISP-Fermichoppers. . . . .	34
3.11	Das neue Fermipaket. . . . .	35
3.12	Die fertiggestellte neue BRISP-Choppereinheit auf dem Teststand der ZAT in Jülich. . . . .	37
3.13	Schematische Darstellung der Messzelle. . . . .	40
3.14	Vergleichende Darstellung des WANS- und SANS-Autoklavs. . . . .	41
3.15	Schematische Darstellung des Heizungssystems. . . . .	42
3.16	Zusammenbau von Boden- und Deckelflansch. . . . .	44
3.17	Vergleichende Darstellung der Kontaktstelle der verwendeten Folienheizungen früher <sup>[7]</sup> (links) und in dieser Arbeit (rechts). . . . .	44
4.1	Übersicht der Auswerteschritte für die Rubidium- und Vanadiummessungen. . . . .	51
4.2	Visualisierung des Auswerteschritts nach Abb. 4.1 (a). . . . .	52
4.3	Visualisierung des Auswerteschritts nach Abb. 4.1 (g). . . . .	53

4.4	Einfluss des $\tau^3$ -Terms am Beispiel von Vanadium. . . . .	54
4.5	schematische Darstellung für den Einfach- und Zweifachstreuprozess innerhalb der Computersimulation. . . . .	56
4.6	Vergleichende Darstellung zwischen simulierter Mehrfachstreuintensität und gemessener Intensität. . . . .	57
4.7	Darstellung der möglichen Flugpfade zur Bestimmung der Schwächungskoeffizienten nach Paalman und Pings. . . . .	58
4.8	Darstellung der Winkel- und Energieabhängigkeit der Selbstschwächungskoeffizienten am Beispiel von $A_{S,ACS}$ . . . . .	60
4.9	Dreidimensionale Darstellung der erhaltenen dynamischen Streugesetze im Kleinwinkelbereich. . . . .	63
4.10	Dreidimensionale Darstellung der erhaltenen dynamischen Streugesetze bei 333 K, 1073 K, 1273 K, 1473 K und 1673 K. . . . .	64
5.1	Variation des $S(Q, \omega)$ -Spektrums bei $Q = 0,4 \text{ \AA}^{-1}$ mit Dichte und Temperatur. . . . .	71
5.2	Variation des $S(Q, \omega)$ -Spektrums bei $Q = 0,5 \text{ \AA}^{-1}$ mit Dichte und Temperatur. . . . .	72
5.3	Variation des $S(Q, \omega)$ -Spektrums bei $Q = 0,6 \text{ \AA}^{-1}$ mit Dichte und Temperatur. . . . .	73
5.4	Dichteabhängigkeit der integralen Intensitäten des dynamischen Strukturfaktors von flüssigem Rubidium. . . . .	74
5.5	Dichteabhängigkeiten der Parameter eines an die experimentellen Spektren angepassten Drei-Lorentz-Modells. . . . .	77
5.6	Spektren für $Q \approx 1,5 \text{ \AA}^{-1}$ bei verschiedenen Dichten. . . . .	78
5.7	Dichteabhängigkeit des $S(Q, \omega)$ -Maximums bei $Q \approx 1,5 \text{ \AA}^{-1}$ . . . . .	79
5.8	Dichteabhängigkeit der integralen Spektrenintensität des Strukturfaktormaximums bei $Q \approx 1,5 \text{ \AA}^{-1}$ . . . . .	80
5.9	Dichteabhängigkeiten der Intensität bei $\omega = 0 \text{ ps}^{-1}$ am Wellenvektor $Q \approx 1,5 \text{ \AA}^{-1}$ . . . . .	81
5.10	Dichteabhängigkeiten der vollen Halbwertsbreite am Wellenvektor $Q \approx 1,5 \text{ \AA}^{-1}$ . . . . .	83
5.11	Effektives Paarpotential für flüssiges Rubidium. . . . .	84
5.12	Maximalfrequenz der Dispersionsrelationen in flüssigem Natrium und Rubidium. . . . .	88
5.13	Abschätzung der Dispersionsrelationen und berechnete Debye-Zustandsdichten für einige thermodynamische Zustände. . . . .	89
5.14	Berechnete Phononenzahl als Funktion der Frequenz sowie Fläche $A_S$ unter den Phononenpeaks . . . . .	91
5.15	Stoffmengenanteile der metallischen und nicht-metallischen Domänen als Funktion der Dichte. . . . .	96
5.16	Vergleich des statischen Strukturfaktors. . . . .	99
5.17	Einfluss der Messzeiten auf die integralen Intensität am Beispiel des Impulsübertrages $Q = 0,5 \text{ \AA}^{-1}$ . . . . .	100





# 1 Einleitung

Flüssige Metalle üben seit jeher eine außergewöhnliche Faszination aus. Dies liegt zum Einen daran, dass Metallschmelzen schon früh einen unverzichtbaren Anteil in handwerklichen und industriellen Fertigungsprozessen darstellten und damit für die Entwicklung moderner Gesellschaften von zentraler Bedeutung wurden, zum Anderen aber auch daran, dass metallische Flüssigkeiten im Vergleich zu nichtmetallischen Flüssigkeiten eine große Zahl ungewöhnlicher und faszinierender Materialeigenschaften aufweisen. Sie besitzen eine sehr hohe elektrische Leitfähigkeit und ein außerordentlich hohes Wärmeleitvermögen. Außerdem verfügen flüssige Metalle über sehr große Verdampfungswärmen, einen vergleichsweise niedrigen Dampfdruck und besitzen deutlich größere Flüssigkeitsbereiche als normale dielektrische Flüssigkeiten. Es ist diese Kombination von Eigenschaften, die flüssige Metalle daher als Arbeitsflüssigkeit z.B. bei der Produktion, Speicherung und Umwandlung von Energie interessant gemacht haben, weswegen ihr Einsatz in diesem Bereich seit langem intensiv diskutiert wird.

Auch von grundlagenwissenschaftlicher Seite sind flüssige Metalle äußerst interessant. Dies hängt damit zusammen, dass die Kombination von Flüssigkeits- und Metalleigenschaften zu interessanten Effekten und spannenden Fragestellungen führt. In einem Metall werden die zwischenatomaren Wechselwirkungskräfte maßgeblich über die Leitungselektronen vermittelt. Andererseits kann die Flüssigkeitsdichte, und damit auch die Dichte der Leitungselektronen über weite Bereiche variiert werden, was mit deutlichen Auswirkungen auf die atomaren Wechselwirkungskräfte verbunden sein muss. Die Expansion eines flüssigen Metalls führt damit nicht nur zu den bekannten thermodynamischen Effekten, die auch in normalen dielektrischen Flüssigkeiten beobachtet werden, sondern zusätzlich zu einer Variation der elektronischen Struktur und damit zu einer zusätzlichen zustandsabhängigen chemischen Modifikation, die sich in der mikroskopischen Struktur und Dynamik, aber durchaus auch im thermodynamischen Phasenverhalten niederschlagen wird. Der Einfluss auf die elektronische Struktur wird bereits bei der einfachen Verdampfung eines flüssigen Metalls deutlich (blaue durchgezogene Linien in Abbildung 1.1 a) und b)). Während die dichte, kondensierte Flüssigkeitsphase unzweifelhaft als „metallisch“ charakterisiert werden kann, wobei die Leitungselektronen delokalisierte Zustände in einem entarteten Elektronengas besetzen, handelt es sich bei der gesättigten Dampfphase eindeutig um einen Isolator, bei dem die Elektronen vollständig am Atom lokalisiert sind. Als Folge der mit dem thermodynamischen Phasenübergang einhergehenden dramatischen Dichtevariation durchläuft das Metall beim Verdampfen offensichtlich auch einen drastischen Wandel hinsichtlich seiner charakteristischen Elektronenstruktur. Diese Dichteabhängigkeit kann auch gezielt untersucht werden, wenn man das Metall thermisch expandiert, dabei jedoch durch gezielte Druckvariation dafür sorgt, dass das Überschreiten der Dampfdruck-

kurve, und damit der diskontinuierliche Phasenübergang, stets verhindert wird. Durch diese Prozessführung ist es möglich Anfangs- und Endzustand der oben erwähnten Verdampfung (Punkt A und B in Abb. 1.1) miteinander zu verbinden, ohne dass das System einen Phasenübergang erleidet (gestrichelte rote Linie in Abb. 1.1). Die Lokalisierung der Leitungselektronen kann so von dem mit der Verdampfung verbundenen Dichtesprung entkoppelt werden, obwohl dieselben Anfangs- und Endzustände realisiert werden können (siehe gestrichelte Linie in Abb. 1.1). Die damit einhergehende Änderungen der thermodynamischen, elektrischen, optischen und magnetischen Eigenschaften wurden in den letzten Jahrzehnten vor allem am Quecksilber aber auch an den flüssigen Alkalimetallen intensiv untersucht, so dass das Verhalten dieser Metalle über weite Bereiche ihres flüssigen Zustandsgebietes gut bekannt ist. Eine übersichtliche Zusammenstellung des dabei gewonnen Kenntnisstandes findet sich in einer Reihe von Monographien und Tabellenwerken.<sup>[8–10]</sup>

Trotz der vorliegenden Fülle an Informationen sind die genauen strukturellen und dynamischen Prozess auf mikroskopischen Zeit- und Längenskalen, die mit der Elektronenlokalisierung verbunden sind, bis heute jedoch noch weitgehend unklar. Darüber hinaus zeigen neuere experimentelle Ergebnisse und theoretische Vorstellungen dazu, dass das bisherige Verständnis dieses Metall-Nichtmetallübergangs in fluiden Metallen grundlegen neu überdacht werden muss<sup>[5,11]</sup>.

Die bis heute allgemein akzeptierte Sichtweise des dichteinduzierten Metall-Nichtmetallübergangs basiert - zumindest für den Fall der Alkalimetalle- auf der Grundidee einer Elektronenlokalisierung im Sinne eines Mott-Übergangs<sup>[12]</sup>. Dabei wird davon ausgegangen, dass die Eigenabschirmung der Leitungselektronen gegen die ionischen Coulombkräfte mit abnehmender Dichte zunehmend ineffektiv wird. Dadurch beginnen die Leitungselektronen bei hinreichender Ausdehnung zu lokalisieren, was zu einer noch stärkeren Abschwächung der Abschirmung und schließlich zu einer lawinenartigen Lokalisation und damit zum eigentlichen Metall-Nichtmetallübergang führt. Messungen der Dichteabhängigkeit von elektrischer Leitfähigkeit<sup>[13]</sup> sowie der magnetischen Eigenschaften der flüssigen Alkalimetalle Rubidium und Cäsium<sup>[14,15]</sup> wurden bisher so interpretiert, dass dieses Szenario im Bereich zwischen drei- und zweifacher kritischer Dichte stattfindet. Der zugehörige Dichtebereich ist in dem reduzierten Phasendiagramm in Abbildung 1.1 durch die grauen Flächen angedeutet. Dieser Befund steht jedoch in gewissem Widerspruch zu älteren quantentheoretischen Betrachtungen, nach denen das Elektronengas bereits bei deutlich geringeren Expansionen also bereits bei größeren Dichten mechanisch instabil wird. Das quantenmechanische Mehrkörperproblem wurde in diesen Rechnungen mit Hilfe der Hartree-Fockschen Gleichungen unter Benutzung des Variationsprinzips<sup>[16–18]</sup> gelöst, wobei man als Ergebnis die Dichteabhängigkeit der Grundzustandsenergie  $U_0$  (für  $T = 0$ ) erhielt. Diese Rechnungen zeigen interessanterweise, dass das Elektronengas mindestens zwei dichtebedingte Instabilitäten aufweist. Zum Einen kondensieren die Elektronen bei hinreichend niedriger Dichte in einen polarisierten ferromagnetischen Zustand<sup>[19]</sup>. Allerdings sind die dazu nötigen Gasdichten klein und sehr viel niedriger als die üblichen Elektronendichten in kondensierter Materie. Zum Anderen zeigen alle quantenmechanischen Rechnungen bei Berücksichtigung der vollständigen Korrelationsenergie<sup>[20–23]</sup> auch eine mechanische

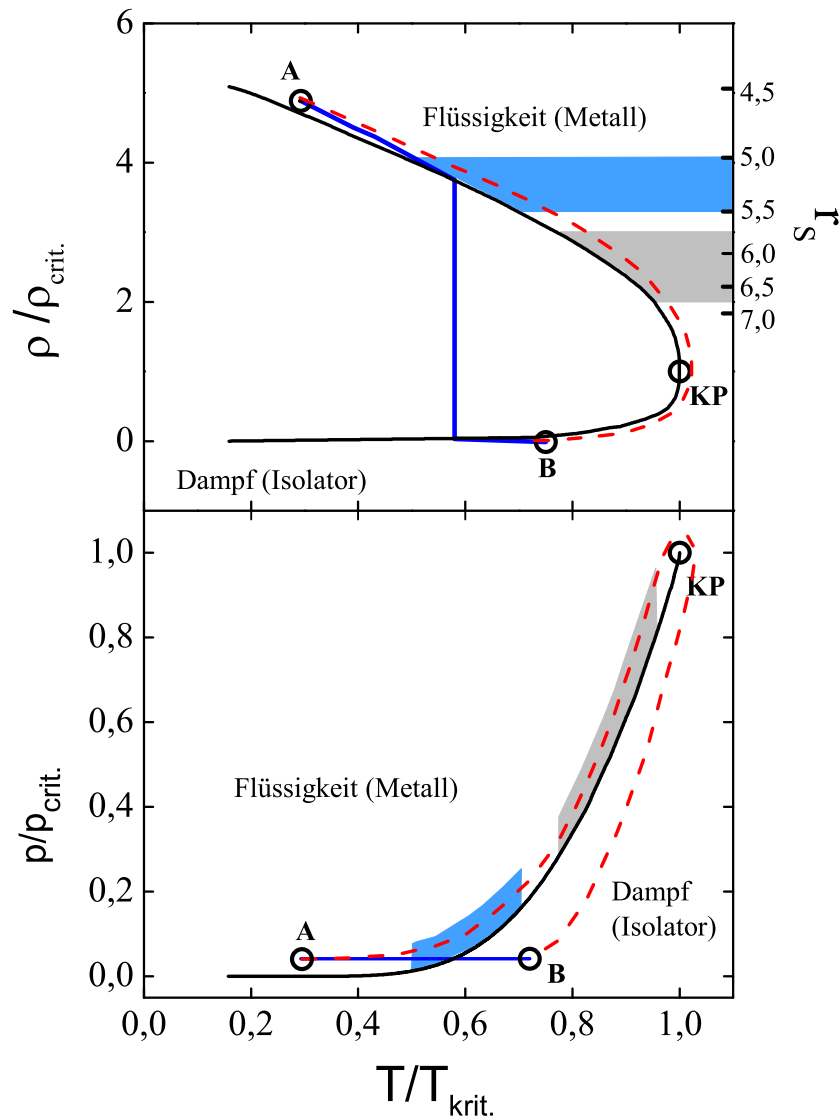


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der, auf die kritischen Konstanten normierten, Dichte-Temperatur und Druck-Temperatur Projektionen des Phasendiagramms eines Alkalimetalls. Die grauen Flächen repräsentieren den Zustandsbereich in dem Messungen der elektrischen und magnetischen Eigenschaften einen Metall-Michtmetallübergang andeuten. Die hellblau eingefärbten Bereiche geben den Dichte- und Temperaturbereich wider, in dem eine mechanische Instabilität des Elektronengases vorhergesagt wird. Die Skala am rechten Rand der Dichte-Temperatur-Projektion gibt den zugehörigen Wigner- Seitz Parameter an, wie er sich nach Gleichung 1.2 aus der Dichte berechnet.

- A - - B Prozessführung bei Verdampfung unter konstantem Druck.  
A — B Prozessführung unter Vermeidung eines Phasenübergangs bei gleichzeitiger Variation von Temperatur und Druck.  
KP bezeichnet den Flüssigkeit-Dampf kritischen Punkt.

## 1 Einleitung

Instabilität, die bereits bei deutlich höheren Dichten auftritt und in etwa realistischen Elektronendichten kondensierter metallischer Phasen entspricht. Eine Zusammenfassung und Deutung der dazu durchgeführten Arbeiten findet sich in einem Aufsatz von Wiser und Cohen<sup>[24]</sup>. In den Rechnungen wird die mechanische Instabilität anhand der Dichteabhängigkeit der Kompressibilität  $\kappa_{T=0}$  identifiziert, die aus den für die einzelnen Dichten berechneten Grundzustands-Energien  $U_0$  erhalten werden kann:

$$\kappa_{T=0} = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T=0} = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial^2 U_0}{\partial V^2} \right)_{T=0}^{-1}. \quad (1.1)$$

Dabei nimmt die Kompressibilität bei den genannten Dichten negative Werte an, was mit den thermodynamischen Stabilitätskriterien unvereinbar ist. Bei den in den Rechnungen gefundenen Dichten besitzt der sogenannte Wigner-Seitz Parameter  $r_S$ , der den Radius einer gedachten Kugel um ein Elektron herum beschreibt, Werte von etwa 5,0-5,5 Bohrschen Radien. Der offensichtliche Zusammenhang zwischen dem Wigner-Seitz Parameter und der Dichte ist dabei gegeben durch:

$$\frac{4}{3} \pi r_S^3 a_0^3 \epsilon_B^3 N_A = V_M = \frac{M_m}{\rho}. \quad (1.2)$$

Darin bedeuten  $N_A$  die Loschmidtzahl und  $a_0$  ist der Bohrsche Radius,  $V_m$  gibt das Molvolumen an und  $M_m$  ist die Molmasse.  $\epsilon_B$  repräsentiert einen dielektrischen Beitrag, der als Folge der Polarisierbarkeit der positiven Metallrümpfe mit berücksichtigt werden muss<sup>[25]</sup>. In Abbildung 1.1 ist der durch die Rechnungen vorhergesagte Dichtebereich der zu erwartenden Instabilität als hellblau gefärbte Fläche eingezeichnet, und am rechten Rand der Dichte-Temperatur-Projektion sind die Werte des zugehörigen Wigner-Seitz Parameters angegeben, wie sie sich nach Gleichung 1.2 ergeben. Man erkennt, dass ein Wertebereich von  $5,0 \leq r_S \leq 5,5$  bereits erreicht wird, wenn man die Alkalimetalle auf etwa drei- bis vierfache kritische Dichte expandiert. Dabei müssen Temperaturen erreicht werden, die etwa 50-70 % der jeweiligen kritischen Temperatur betragen. Im Falle des Rubidiums entspricht dies dem Temperaturbereich von 1000-1400 K bei Dampfdrücken bis etwa 20 bar. Diese Zustände von Druck und Temperatur sind im Experiment zwar nur mit relativ großem Aufwand realisierbar, können aber im Rahmen statischer Experimente durchaus noch gut erreicht werden.

Die Vorhersage dieser dichtebedingten Instabilität des Elektronengases hat schon früh die Frage aufgeworfen, welche Konsequenzen sich für reale Elektronengassysteme, wie z.B. den flüssigen Metallen, ergeben, wenn man diese auf die entsprechenden Dichten expandieren würde. Dabei wurde u.a. diskutiert, ob die Verletzung des Stabilitätskriteriums tatsächlich einen Phasenübergang des Elektronengases nach sich zieht, ob sich diese als konventionelle Kondensation auffassen lässt, und welche Folgen dies für die betrachtete metallische Phase hat<sup>[24,26]</sup>. Arbeiten zum direkten experimentellen Nachweis dieser Instabilität, bzw. zur Untersuchung des Phasenverhaltens des Elektronengases lassen sich -von wenigen Ausnahmen abgesehen- in der Literatur jedoch nur spärlich finden, was zweifelsohne auf die extrem schwierige experimentelle Realisierung dieser Fragestellung zurückzuführen ist. Es finden sich jedoch schon früh Computer-

simulationen zu dieser Thematik<sup>[27]</sup>, deren Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Vorhersagen sind.

Für eine experimentelle Überprüfung der theoretischen Vorhersagen bieten sich flüssigen Alkalimetalle als perfekte Modellsysteme gut an. Die elektronischen und magnetischen Eigenschaften dieser Systeme können bei hohen Flüssigkeitsdichten sehr gut durch freie Elektronengasmodelle beschrieben werden<sup>[28,29]</sup>, und ihr strukturelles und dynamisches Verhalten wird hauptsächlich durch die Leitungselektronen bestimmt. Besonders interessant ist jedoch die Tatsache, dass die Ionendichte -und damit die Elektronendichte- in diesen Systemen kontinuierlich reduziert werden kann (s.a. Abb.1.1, rot gestrichelte Linie).

Neben den oben genannten Rechnungen und Computersimulationen existieren bereits erste experimentell gewonnene Indizien, welche die vorhergesagte mechanische Instabilität indirekt andeuten: Gerhard Franz hat die Dichteabhängigkeit der elektrischen und magnetischen Eigenschaften sowie die zugehörigen Zustandsdaten verschiedener Alkalimetalle bereits mit sehr hoher Genauigkeit gemessen<sup>[4,8]</sup>. Die thermodynamischen Zustandsparameter wurden dabei aus Isochorenmessungen bei verschiedenen Volumina erhalten. Es zeigte sich, dass die hierbei gemessenen Isochoren der reinen Dampf- und Flüssigkeitsphasen in sehr guter Näherung als Geraden beschrieben werden konnten. Das Ergebnis solcher Messungen ist am Beispiel des Cäsiums und Rubidiums<sup>[4]</sup> in Abbildung 1.2 dargestellt, in der sich die Linearität der Isochoren sehr gut erkennen lässt.

Definiert man den Druck über die freie Energie  $p = -(\partial A/\partial V)_T$ , so kann man leicht einen Ausdruck für eine allgemeine Zustandsgleichung erhalten:

$$p = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p_i. \quad (1.3)$$

Darin ist  $p_i$  der Binnendruck  $(\partial U/\partial V)_T$ . Gleichung 1.3 sagt -unter der Voraussetzung linearer Isochoren- aus, dass sich der Binnendruck aus einer Extrapolation der Isochoren für  $T \rightarrow 0$  als Ordinatenabschnitt ergibt. Unter dieser Voraussetzung lässt sich die Volumemabhängigkeit des Binnendrucks für 0 Kelvin leicht bestimmen. Für den Fall des Rubidiums ist das Ergebnis dieser Vorgehensweise in Abbildung 1.3 dargestellt. Ein ähnlicher Befund findet sich auch für den Fall des Cäsiums<sup>[4]</sup> und des Kaliums<sup>[30]</sup>. Man erkennt in Abbildung 1.3, dass der Binnendruck mit steigendem Molvolumen zunächst fällt. Die damit verbundene negative Steigung in  $p_i(V)$  ist ein eindeutiges Indiz für das Vorliegen einer stabilen Phase. Bei  $V_m \approx 77 \text{ cm}^{-3}/\text{mol}$  durchläuft der Binnendruck jedoch ein Minimum. Nach Gleichung 1.1 besitzt die Kompressibilität bei dieser Dichte dann eine Polstelle, was ein Anzeichen für einen Phasenübergang ist. Bei weiterer Expansion steigt der Binnendruck an, was mit den thermodynamischen Stabilitätskriterien unvereinbar ist. Das Molvolumen  $77 \text{ cm}^{-3}/\text{mol}$  stellt für Rubidium somit einen kritischen Wert dar, oberhalb dessen die betrachtete Phase zumindest bei  $T \rightarrow 0$  nicht mehr stabil sein darf. Erstaunlicherweise liegt dieser Wert genau in dem für das Elektronengas vorhergesagten kritischen Bereich für den Wigner-Seitz Parameter (s.a. Abbildung 1.1), wenn man das Molvolumen mit Gleichung 1.2 entsprechend um-

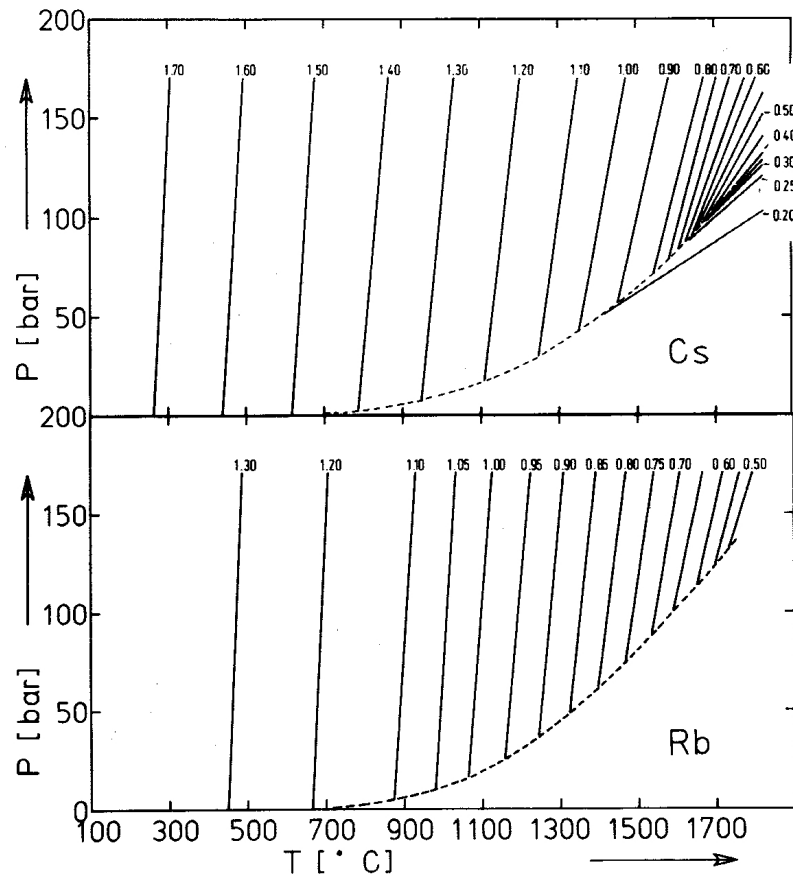


Abbildung 1.2: Isochoren für Cäsium und Rubidium<sup>[4]</sup>. Entlang des untersuchten Druck-Temperaturbereiches zeigen die Isochoren strenge Linearität. Die jeweiligen Zahlenwerte über den Geraden geben die zugehörigen Dichten an. Die gestrichelten Linien entsprechen den jeweiligen Dampfdruckkurven.

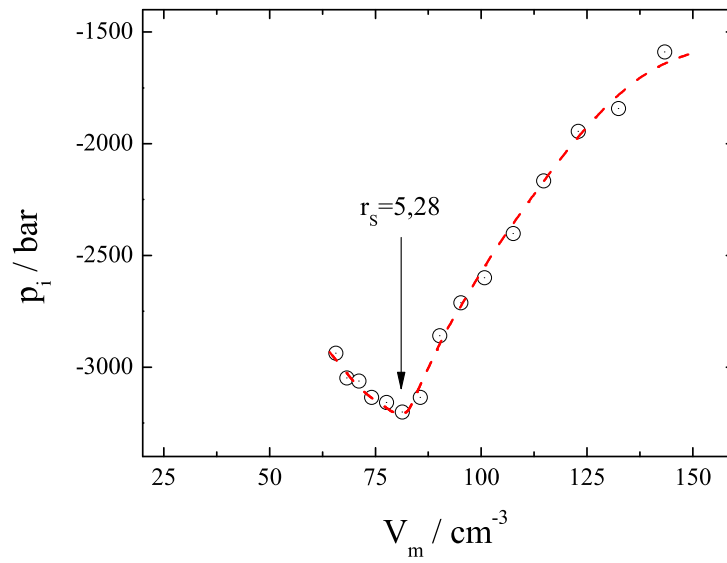


Abbildung 1.3: Binnendruck  $p_i$  für fluides Rubidium<sup>[4]</sup> als Funktion des Molvolumens. Die Daten wurden aus einer linearen Extrapolation der Isochoren in Abbildung 1.2 nach  $T \rightarrow 0$  erhalten. Für den Fall des Cäsiums findet man einen ähnlichen Befund.<sup>[4]</sup>

## 1 Einleitung

rechnet. Trotz der sehr guten Übereinstimmung mit der theoretischen Vorhersage<sup>[24]</sup> ist dieser experimentelle Befund zunächst nur schwer zu deuten: Einerseits zeigen die Messungen der thermodynamischen Zustandsparameter einen eindeutigen Hinweis auf eine Phaseninstabilität, andererseits gibt es von Seiten der elektrischen und magnetischen Eigenschaften dieser Systeme keinerlei Anzeichen auf ein solches Phänomen in diesem Dichtebereich, was möglicherweise auf den Einfluss der hohen Temperatur in diesem Experiment zurückgeführt werden muss.

Die von Friedrich Hensel und Gerhard Franz<sup>[4]</sup> bereits vor über 20 Jahren beobachtete und bisher unpublizierte Anomalie im Binnendruck gewinnt jedoch durch die Ergebnisse einer erst kürzlich durchgeführten Strukturuntersuchung an flüssigem Rubidium wieder an Aktualität: Unter Verwendung von Synchrotronstrahlung haben Matsuda und Mitarbeiter sehr genaue statische Röntgen-Streuexperimente am expandierten fluiden Rubidium durchgeführt, wobei Zustände untersucht wurden, die sich in etwa entlang der in Abbildung 1.1 dargestellten gestrichelten roten Linie befinden<sup>[5]</sup>. In ungeordneten Phasen lassen sich aus statischen Streuexperimenten leicht mittlere Abstände zwischen nächsten Nachbarn und zugehörige Koordinationszahlen bestimmen. Unter anderem gelang es Matsuda und Mitarbeitern, durch eine gründliche Analyse der durch Fouriertransformation aus den Streugesetzen erhaltenen Paar-Verteilungsfunktion, diese Daten mit sehr hoher und bis dato nicht erreichter Präzision zu ermitteln. Das Resultat ihrer Untersuchungen ist in Abbildung 1.4 dargestellt.

Man erkennt, dass der mittlere Abstand zwischen den Atomen bis knapp zur vierfachen kritischen Dichte, bis zu einem Wert von etwa  $1,1 \text{ g cm}^{-3}$ , in guter Näherung als konstant angesehen werden darf. Die expansionsbedingte Dichteabnahme erfolgt bis zu diesem Wert wie in jeder normalen Flüssigkeit fast ausschließlich durch Verringerung der Koordinationszahl bei nahezu gleichbleibendem mittleren Teilchenabstand. Unterschreitet man jedoch den Dichtewert  $1,1 \text{ g cm}^{-3}$ , dann beobachtet man bei weiterer Expansion eine kontinuierliche Abnahme des Nächst-Nachbarabstandes, während nun die Koordinationszahlen nur noch schwach variieren. Wieder findet man einen charakteristischen Wechsel in den strukturellen Parametern des Metalls, sobald man eine Dichte von  $1,1 \text{ g cm}^{-3}$  erreicht, was genau dem von der Theorie vorhergesagten Wigner-Seitz Parameter  $r_s$  von 5.28 und dem von Hensel und Mitarbeitern gefundenen Molvolumen von  $77 \text{ cm}^{-3}/\text{mol}$  entspricht.

Mit der Arbeit von Matsuda und Mitarbeitern liegen damit Daten aus einem zweiten unabhängigen Experiment vor, das eindeutig auf das Vorliegen einer Anomalie in dem Dichtebereich hindeutet, in dem die Theorie schon früher eine Instabilität des Elektronensystems vorhergesagt hat<sup>[24]</sup>.

Die Motivation zu den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten und in der vorliegenden Dissertation beschriebenen inelastischen Streuexperimenten bestand nun darin zu untersuchen, ob sich Hinweise auf charakteristische Änderungen der Teilchendynamik im dynamischen Streugesetz  $S(Q, \omega)$  von flüssigem Rubidium beobachten lassen, wenn man die Untersuchung über einen Zustandsbereich erstreckt, der den relevanten Dichtebereich beinhaltet. Wie bereits erwähnt wurde, sollten sich Störungen des Elektronensystems maßgeblich auf die zwischenatomaren Wechselwirkungskräfte und damit besonders empfindlich auf die mikroskopische Teilchendynamik auswirken. Da der dy-



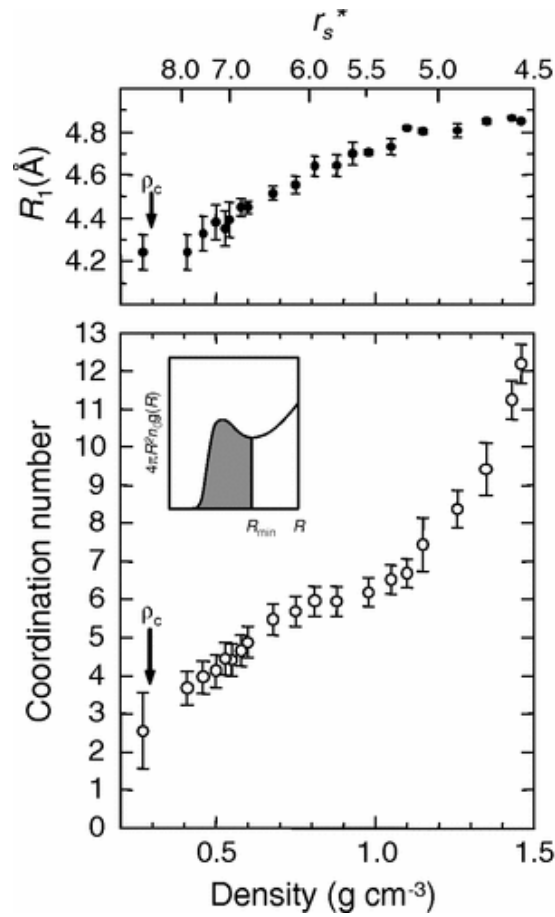


Abbildung 1.4: Dichteabhängigkeit der lokalen Struktur in fluidem Rubidium.<sup>[5]</sup>

Oben: Dichteabhängigkeit des mittleren interatomaren Abstandes  $R_1$ .  
 Unten: Dichteabhängigkeit der mittleren Koordinationszahl. Der Wigner-Seitz Parameter  $r_s$  ist am oberen Bildrand aufgetragen.

namische Strukturfaktor  $S(Q, \omega)$  die räumliche und zeitliche Korrelation der Teilchen auf mikroskopischen Zeit- und Längenskalen im reziproken Raum widerspiegelt, sollten sich Änderungen der Dynamik mit dieser Messgröße besonders gut beobachten lassen. Hinzu kommt, dass die dynamischen Strukturfaktoren der Alkalimetalle sehr spezifische Eigenschaften besitzen, durch die sich ihre inelastischen Streugesetze von denen anderer Flüssigkeiten sehr deutlich unterscheiden. Bei den Alkalimetallen zeichnet sich  $S(Q, \omega)$  durch sehr ausgeprägte kollektive Anregungen aus, die sich ähnlich wie die gut bekannten Phononen in Festkörpern bis zu großen Streuvektoren im Bereich des Strukturfaktormaximums und darüber hinaus erstrecken. Die Eigenschaften, dieser für Flüssigkeiten einzigartiger Anregungen, können auf die speziellen interatomaren Wechselwirkungen zurückgeführt werden, die zwischen den Atomen flüssiger Alkalimetalle wirken<sup>[31,32]</sup>. Diese können gut im Rahmen einer Pseudopotential-Theorie formuliert werden, wobei der Hauptbeitrag zur Wechselwirkung durch das entartete Elektronengas gegeben ist. Man sollte daher erwarten, dass sich Änderungen des Elektronengases besonders deutlich auch im Verhalten der kollektiven Moden niederschlagen werden. Am flüssigen Rubidium existieren bereits verschiedene Messungen inelastischer Streugesetze: Franz Demmel<sup>[33]</sup> hat die Temperaturabhängigkeit des dynamischen Strukturfaktors ausführlich bei hohen Metaldichten untersucht. Seine Experimente umfassen damit jedoch einen Temperaturbereich, der deutlich unterhalb des Zustandsbereiches liegt, der für die hier interessierende Fragestellung von Relevanz wäre. W.-C. Pilgrim hat ebenfalls ausführlich Studien zur Druck- und Temperaturabhängigkeit des dynamischen Strukturfaktors von flüssigem Rubidium vorgenommen.<sup>[32,34,35]</sup> Diese Untersuchungen konzentrieren sich jedoch eher auf einen Bereich sehr hoher Temperaturen und Drücke und damit relativ kleiner Dichten des fluiden Rubidiums. Ein weiteres Ziel der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente bestand daher darin, Messungen in einem sehr weiten Dichtebereich durchzuführen, aus deren Ergebnisse schließlich eine Verbindung zwischen den bei sehr hohen und bei sehr niedrigen Dichten bereits bekannten Daten hergestellt werden konnte. Allen zuvor durchgeführten inelastischen Streuexperimenten am flüssigen Rubidium ist außerdem gemeinsam, dass der dynamische Strukturfaktor bislang nur unvollständig gemessen werden konnte. Aus eher technischen Gründen war es bisher schwierig, das dynamischen Streugesetz bei kleinen Impuls- aber ausgedehnten Energieüberträgen zu messen. Diese Option existiert erst seit kurzem durch die Neuinstallation des Flugzeitspektrometers BRISP<sup>[36]</sup> und der Kleinwinkeloption am Flugzeitspektrometer IN4, die beide am Hochflussreaktor des Institute Laue-Langevin in Grenoble eingerichtet wurden. Auch hier sollte durch die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen Neuland betreten werden, da es dadurch erstmalig möglich war, die Eigenschaften der kollektiven Moden eines flüssigen Alkalimetalls sowohl über weite Bereiche vom Impuls- und Energieübertrag als auch über einen ausgedehnten Dichtebereich detailliert zu studieren.

## 2 Theoretische Grundlagen

Obwohl die theoretische Beschreibung der Dynamik eines Vielteilchensystems im flüssigen Aggregatzustand seit über 60 Jahren Gegenstand der Forschung im Bereich der kondensierten Materie ist, existiert bislang keine allgemeingültige Theorie, die in der Lage ist, sowohl das mikroskopische als auch das makroskopische Verhalten von Flüssigkeiten exakt zu beschreiben. Dies liegt vor allem an der gleichen Größenordnung von potentieller und kinetischer Energie der Flüssigkeitsteilchen, die es nicht erlaubt ein idealisiertes System unter Vernachlässigung einer der beiden Anteile zu postulieren. Nichtsdestotrotz ist es möglich mit Hilfe von Korrelationsfunktionen, wie sie zum Beispiel in der Hydrodynamik verwendet werden, strukturelle und dynamische Eigenschaften zu beschreiben. Hierbei hat vor allem die sogenannte Raum-Zeit-Korrelationsfunktion  $G(\vec{r}, t)$  von VAN HOVE<sup>[37]</sup> einen großen Stellenwert erreicht. Ihre Bedeutung sowie ihre Verbindung mit dem experimentell zugänglichen dynamischen Strukturfaktor  $S(Q, \omega)$  soll daher in Kapitel 2.1 dargelegt werden. In Abschnitt 2.2 werden dann Ausdrücke für das Streugesetz im hydrodynamischen Grenzfall ( $Q, \omega \rightarrow 0$ ) und im Grenzfall des Einteilchenverhaltens ( $Q, \omega \rightarrow \infty$ ) eingeführt und abschließend die in dieser Arbeit angewandte viskoelastische Näherung zur Beschreibung der Dynamik einer Flüssigkeit präsentiert.

### 2.1 Van Hove-Paarkorrelationsfunktion und der dynamische Strukturfaktor

Die von VAN HOVE definierte zeitabhängige Paarkorrelationsfunktion  $G(\vec{r}, t)$  beschreibt die Dynamik eines Vielteilchensystems aus  $N$  Teilchen im thermischen Mittel ( $\langle \dots \rangle$ ) über die Korrelation der lokalen Teilchenzahldichte  $\rho_n(\vec{r}, t)$  am Ort  $\vec{r}$  zum Zeitpunkt  $t$  mit der lokalen Teilchenzahldichte  $\rho_n(\vec{r}, t)$  zum Zeitpunkt  $t = 0$  im Ursprung  $\vec{r} = 0$ :

$$G(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \rho_n(0, 0) \cdot \rho_n(\vec{r}, t) \right\rangle. \quad (2.1)$$

Die lokalen Teilchenzahldichte  $\rho_n(\vec{r}, t)$  können dabei über Deltafunktionen beschrieben werden, welche die zeitabhängigen Positionen relativ zu einem willkürlich gewählten Ursprung repräsentieren<sup>[38]</sup>:

$$\rho_{n,k}(\vec{r}, t) = \sum_{k=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_k(t)). \quad (2.2)$$

## 2 Theoretische Grundlagen

Die sich aus der Kombination von Gleichung 2.1 und 2.2 ergebende Doppelsumme über alle betrachteten Teilchen  $N$  lässt sich in einen sogenannten *self*- und *distinct*-Anteil mit  $j = k$  bzw.  $j \neq k$  aufteilen und man erhält:

$$G(\vec{r}, t) = G_s(\vec{r}, t) + G_d(\vec{r}, t) \quad (2.3)$$

$$G_s(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N \delta(\vec{r} + \vec{r}_j(0) - \vec{r}_j(t)) \right\rangle \quad (2.4)$$

$$G_d(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{k \neq j}^N \delta(\vec{r} + \vec{r}_j(0) - \vec{r}_k(t)) \right\rangle \quad (2.5)$$

Während  $G_d(\vec{r}, t)$  die Wahrscheinlichkeit angibt ein Teilchen  $k$  am Ort  $\vec{r}$  zum Zeitpunkt  $t$  zu finden, wenn sich ein zweites Teilchen  $j$  zum Zeitpunkt  $t = 0$  im Ursprung befand und somit das kollektive Teilchenverhalten erfasst, beschreibt  $G_s(\vec{r}, t)$  das individuelle Verhalten der Flüssigkeitsteilchen über die Wahrscheinlichkeit ein Teilchen am Ort  $\vec{r}$  zum Zeitpunkt  $t$  anzutreffen, wenn sich dasselbe Teilchen zum Zeitpunkt  $t = 0$  im Ursprung befand. Dementsprechend ergibt die Funktion  $G_s$  aus Gleichung 2.4 für den Fall  $t = 0$  eine Deltafunktion, welche sich im weiteren zeitlichen Verlauf verbreitert um für  $t \rightarrow \infty$  gegen null zu konvergieren<sup>[39]</sup>:

$$G_s(\vec{r}, 0) = \delta(\vec{r}) \quad ; \quad G_s(\vec{r}, \infty) = 0. \quad (2.6)$$

Der *distinct*-Anteil hingegen entspricht bei  $t = 0$  gerade der bekannten statischen Paar-Verteilungsfunktion  $g(r)$  und konvergiert für  $t \rightarrow \infty$  gegen die mittlere Dichte, sodass die VAN HOVE-Paarkorrelationsfunktion für  $t \rightarrow \infty$  keine ortsabhängige Funktion mehr darstellt<sup>[39]</sup>:

$$G_d(\vec{r}, 0) = \rho_n g(\vec{r}) \quad ; \quad G_d(\vec{r}, \infty) = \rho_n. \quad (2.7)$$

Die Ausdrücke für den Grenzfall  $t \rightarrow \infty$  in den Gleichungen 2.6 und 2.7 sind im Gegensatz zu den restlichen dargestellten Beziehungen nur für isotrope Flüssigkeiten, wie sie in dieser Arbeit betrachtet werden, gültig<sup>[39]</sup>. Eine weitere Vereinfachung der Gesetzmäßigkeiten für isotrope Flüssigkeiten birgt die Transformation von kartesischen in Polarkoordinaten. Diese hat zur Folge, dass lediglich der Betrag des Orts- bzw. des Impulsvektors betrachtet werden muss.

Der Vorteil der VAN HOVE-Funktion besteht darin, dass sie über eine räumliche und zeitliche Fouriertransformation mit dem dynamischen Strukturfaktor  $S(Q, \omega)$ , also der experimentell zugänglichen Größe, verknüpft werden kann:

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} G(r, t) \cdot e^{iQr} dr = F(Q, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} S(Q, \omega) \cdot e^{i\omega t} d\omega \quad (2.8)$$

## 2.1 VAN HOVE-Paarkorrelationsfunktion und der dynamische Strukturfaktor

und somit zumindest formal zugänglich ist. Das dynamische Streugesetz aus Gleichung 2.8 lässt sich als Wahrscheinlichkeit interpretieren, während eines Streuexperimentes an einer Probe den Impulsübertrag  $Q$  bei gleichzeitigem Energieübertrag  $\hbar\omega$  zu messen.

Das Bindeglied zwischen dem dynamischen Strukturfaktor und der VAN HOVE-Korrelationsfunktion ist die intermediäre Streufunktion  $F(Q, t)$  aus Gleichung 2.8. Sie ist definiert als die räumliche Fouriertransformierte der Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion  $G(r, t)$  bzw. als die zeitliche Fouriertransformation des Streugesetzes  $S(Q, \omega)$  (s.a. Gl. 2.8). Das Kurzzeitverhalten der Dichtekorrelationen, sprich die Form von  $F(Q, t)$ , lässt sich mit Hilfe einer Taylorreihenentwicklung an der Stelle  $t = 0$  beschreiben:

$$F(Q, t) = \langle \omega^0 \rangle - \langle \omega^2 \rangle \frac{t^2}{2!} + \langle \omega^4 \rangle \frac{t^4}{4!} - \dots, \quad (2.9)$$

wobei sich die Koeffizienten  $\langle \omega^n \rangle$  in der Taylorreihe gerade als die Frequenzmomente des Streugesetzes ergeben:

$$\langle \omega^n \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \omega^n S(Q, \omega) d\omega. \quad (2.10)$$

Da das Streugesetz in der klassischen Näherung eine symmetrische Funktion ist, deren Zentrum an der Stelle  $\omega = 0$  liegt, entfallen alle ungeraden Momente in der Taylorentwicklung, wohingegen für die ersten drei geraden Frequenzmomente analytische Ausdrücke angegeben werden können, die in Beziehung zu den mikroskopischen Eigenschaften der Flüssigkeit stehen. So ergibt das nullte Frequenzmoment gerade den statischen Strukturfaktor:

$$\langle \omega^0 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} S(Q, \omega) d\omega = S(Q), \quad (2.11)$$

welcher bekanntermaßen über eine einfache räumliche Fouriertransformation in die bereits erwähnte statische Paar-Verteilungsfunktion überführt werden kann:

$$g(r) = 1 + \frac{1}{(2\pi)^3 \rho} \int_0^{+\infty} [S(Q) - 1] \cdot e^{iQr} dQ. \quad (2.12)$$

Während das zweite Frequenzmoment mit:

$$\langle \omega^2 \rangle = v_0^2 Q^2 = \frac{k_B T}{M} Q^2, \quad (2.13)$$

## 2 Theoretische Grundlagen

noch einfach angegeben werden kann<sup>[40]</sup>, sind zur Berechnung des vierten Frequenzmomentes nach Egelstaff<sup>[41]</sup>:

$$\langle \omega^4 \rangle = \langle \omega^2 \rangle \left\{ 3 \langle \omega^2 \rangle + \Omega^2(0) - \Omega^2(Q) \right\} \quad (2.14)$$

mit

$$\Omega^2(Q) = \frac{N}{V} \int_V g(r) \cos(Qx) \frac{1}{M} \frac{\partial^2 u(r)}{\partial x^2} dr \quad (2.15)$$

die genaue Kenntnis des Paarpotentials  $u(r)$  sowie der statischen Paarverteilungsfunktion  $g(r)$  nötig. In Gleichung 2.15 steht  $V$  für das Probenvolumen, während  $x$  eine der kartesischen Komponenten des Vektors  $\vec{r}$  darstellt.

Unter der Annahme, dass das Produkt der zweiten Ableitung des Paarpotentials  $u(r)$  mit der statischen Paarverteilungsfunktion  $g(r)$  in Gleichung 2.15 ein sehr scharfes Signal an der Stelle  $r = R_0$  ergibt, kann zu dessen Beschreibung eine Deltafunktion verwendet werden:

$$g(r) \frac{\partial^2 u(r)}{\partial x^2} = A \delta(r - R_0). \quad (2.16)$$

Wird dieser Ausdruck zur Lösung des Integrals in Gleichung 2.15 verwendet, kann folgender analytischer Ausdruck fürs vierte Frequenzmoment  $\langle \omega_L^4 \rangle$  gefunden werden<sup>[42]</sup>:

$$\langle \omega^4 \rangle = \langle \omega^2 \rangle \left\{ 3 \langle \omega^2 \rangle + \omega_e \left( 1 - 3 \frac{\sin(Q R_0)}{Q R_0} - 6 \frac{\cos(Q R_0)}{(Q R_0)^2} + 6 \frac{\sin(Q R_0)}{(Q R_0)^3} \right) \right\}. \quad (2.17)$$

Hierin meint  $R_0$  die Lage des ersten Maximums in der statischen Paarverteilungsfunktion und  $\omega_e$  entspricht der sogenannten Einsteinfrequenz.

Während in den bisherigen Betrachtungen die Fluktuationen der Teilchenzahldichte zur Formulierung der raum- und zeitabhängigen Korrelationsfunktionen Verwendung fand, kann analog hierzu auch der Teilchenstrom  $\vec{j}$  betrachtet werden, dessen räumliche Fouriertransformierte  $J(Q, t)$  sich dann in einen longitudinalen und transversalen Teil aufspalten lässt. Aus dem Verhalten der longitudinalen Stromkorrelationsfunktion lassen sich Aussagen über longitudinale kollektive Anregungen in der Flüssigkeit gewinnen und ihr Frequenzspektrum lässt sich mit Hilfe des dynamischen Strukturfaktors wie folgt berechnen<sup>[43]</sup>:

$$J_l(Q, \omega) = \frac{\omega^2}{Q^2} S(Q, \omega). \quad (2.18)$$

Es sei zu bemerken, dass sich aufgrund der Definition der Strom-Strom-Korrelationsfunktion in Gleichung 2.18 keinerlei neue physikalische Erkenntnisse ergeben. Ihr Vorteil gegenüber dem dynamischen Streugesetz liegt lediglich in der besseren Interpretierbarkeit experimenteller Daten.

## 2.2 Modelle zur Berechnung des dynamischen Strukturfaktors einer Flüssigkeit

Der im vorangestellten Abschnitt aufgezeigte Zusammenhang zwischen dem dynamischen Strukturfaktor und der VAN HOVE-Paarkorrelationsfunktion über eine räumliche und zeitliche Fouriertransformation ermöglicht zwar generell den experimentellen Zugang zur Bewegung der Flüssigkeitsteilchen, jedoch verhindert der eingeschränkt experimentell zugängliche  $Q$ - $\omega$ -Bereich die exakte Berechnung der Fouriertransformation. Um trotzdem einen Einblick in das mikroskopische Raum-Zeit-Verhalten der Flüssigkeitsteilchen zu erhalten, müssen theoretische Modelle entwickelt werden, die in der Lage sind den dynamischen Strukturfaktor abzubilden, um sie mit den experimentellen Ergebnissen zu vergleichen.

Da die Dynamik einer Flüssigkeit jedoch durch die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Flüssigkeitsteilchen bestimmt ist, ist zur exakten Beschreibung des dynamischen Strukturfaktors über den kompletten Raum-Zeit-Bereich die genaue Kenntnis der Paarpotentiale notwendig (vgl. Gl. 2.9). Bei der Betrachtung lediglich kleiner Impuls- und Energieüberträge - dem sogenannten hydrodynamischen Grenzfall ( $Q \rightarrow 0$ ) - beziehungsweise sehr großer Impulsüberträge ( $Q \rightarrow \infty$ ) ist es möglich ohne die Kenntnis der Paarpotentiale ein exaktes Streugesetz herzuleiten, was in den Abschnitten 2.2.1 und 2.2.2 vorgestellt wird. Für den der Neutronenstreuung zugänglichen  $Q$ - $\omega$ -Bereich existieren bisher keine allgemeingültigen Ansätze. Hier müssen Modelle verwendet werden um das Streugesetz zu beschreiben. Sie sind in der Lage den Verlauf der experimentellen Daten über einen ausreichend großen  $Q$ - $\omega$ -Bereich zumindest qualitativ gut abzubilden. Hierzu zählt unter anderem das viskoelastische Modell, welches zur Auswertung der experimentellen Daten dieser Arbeit verwendet wurde und in Abschnitt 2.2.3 eingeführt wird.

### 2.2.1 Das Streugesetz im Hydrodynamischen Grenzfall

Auf im Vergleich zu atomaren Abständen großen Längen- und Zeitskalen kann die Dynamik einer Flüssigkeit mit Hilfe der Hydrodynamik beschrieben werden. Aus den teils linearisierten Erhaltungssätzen für die Energie und den Impuls lassen sich fünf hydrodynamische Moden identifizieren, von denen zwei als transversale bzw. Schermoden und die anderen drei als longitudinale Moden charakterisiert werden können. Die beiden transversalen Moden sind von den drei Longitudinale vollkommen entkoppelt und lassen sich zusätzlich für eine einfache isotrope Flüssigkeit, wie sie in dieser Arbeit betrachtet wird, experimentell nicht nachweisen<sup>[43]</sup>. Dementsprechend wird die Flüssigkeitsdynamik im hydrodynamischen Bereich durch drei longitudinale Moden charakterisiert, welche sich als eine stationäre und zwei propagierende Moden interpretieren lassen. Die stationäre Mode (Entropiemode) ist mit der diffusiven Wärmeleitung verknüpft und die beiden propagierenden Moden entsprechen den akustischen Phononen in einem Festkörper. Das sich ergebende Spektrum  $S(Q, \omega)$  lässt sich mithilfe von drei Lorentzlinien - dem wohlbekannten RAYLEIGH-BRILLOUIN-Triplet -

## 2 Theoretische Grundlagen

beschreiben<sup>[40,43]</sup>:

$$S(Q, \omega) = \frac{S(Q)}{2\pi} \cdot \left[ \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{2D_T Q^2}{\omega^2 + (2D_T Q^2)^2} + \frac{1}{\gamma} \left\{ \frac{\Gamma Q^2}{(\omega + Q c_S)^2 + (\Gamma Q^2)} + \frac{\Gamma Q^2}{(\omega - Q c_S)^2 + (\Gamma Q^2)} \right\} \right], \quad (2.19)$$

mit

$$D_T = \frac{\lambda}{\rho_0 C_P} \quad \Gamma = \frac{1}{2} [(\gamma - 1) D_T + \nu_L] \quad \gamma = \frac{C_P}{C_V}. \quad (2.20)$$

Hierin stehen  $D_T$  für die thermische Diffusivität,  $c_S$  für die adiabatischen Schallgeschwindigkeit,  $\Gamma$  für den Schallabsorptionskoeffizienten bzw. die akustische Dämpfung,  $\gamma$  für den Adiabatenexponenten,  $C_P$  und  $C_V$  für die spezifischen Wärmen bei konstantem Druck bzw. Temperatur,  $\lambda$  für den Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten,  $\nu_L$  für die longitudinale Viskosität und  $\rho_0$  für die Dichte.

In Abbildung 2.1(a) ist der Verlauf des dynamischen Strukturfaktors von Rubidium nach Gleichung 2.19 für  $Q = 0,01 \text{ \AA}^{-1}$  dargestellt. Hierin ist zu erkennen, dass der mit  $(1 - 1/\gamma)$  gewichtete erste Summand aus Gleichung 2.19 (Rayleigh-Linie), welcher die Streuung an lokalen Entropiefluktuationen bei konstantem Druck repräsentiert, fast vollkommen verschwindet. Der zweite und dritte Summand (Brillouin-Linien), welche die propagierenden longitudinalen Moden erfassen, die sich aufgrund von Druckfluktuation bei konstanter Energie ergeben und mit  $1/\gamma$  gewichtet sind, führen zu schmalen intensiven Seitenbanden. Das Verhältnis der integrierten Intensität der Rayleigh-Bande  $I_R$  und der Brillouin-Bande  $I_B$  ist über das sogenannte LANDAU-PLACZEK-Verhältnis gegeben als

$$\frac{I_R}{2 I_B} = \gamma - 1. \quad (2.21)$$

Aus Gleichung 2.21 ergibt sich für Substanzen mit  $\gamma \approx 1$  (am Schmelzpunkt:  $\gamma_{Rb} = 1,1$ <sup>[10]</sup>) das in Abb. 2.1(a) dargestellte Verhalten, wohingegen für Substanzen mit großen Werten für  $\gamma$  eine intensive Zentralbande und schwache, breite Seitenbanden erwartet werden.

Den experimentellen Zugang zum dynamischen Strukturfaktor im hydrodynamischen Regime liefert traditionell die Lichtstreuung, da aufgrund der langwelligen Strahlung ( $\approx 5000 \text{ nm}$ )  $Q$ -Werte in der Größenordnung von  $10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$  erreicht werden. Aus den experimentell Daten lassen sich dann - unter Verwendung der soeben eingeführten Gleichung 2.19 - beispielsweise durch die Analyse der zentralen Linie Aussagen über die thermische Diffusivität  $D_T$  machen. Eine genauere Analyse der Brillouinbanden hingegen ermöglicht - über deren Verschiebung - den Zugang zur adiabatischen Schallgeschwindigkeit als auch - über deren Breite - zur longitudinalen Viskosität.



## 2.2 Modelle zur Berechnung des dynamischen Strukturfaktors einer Flüssigkeit

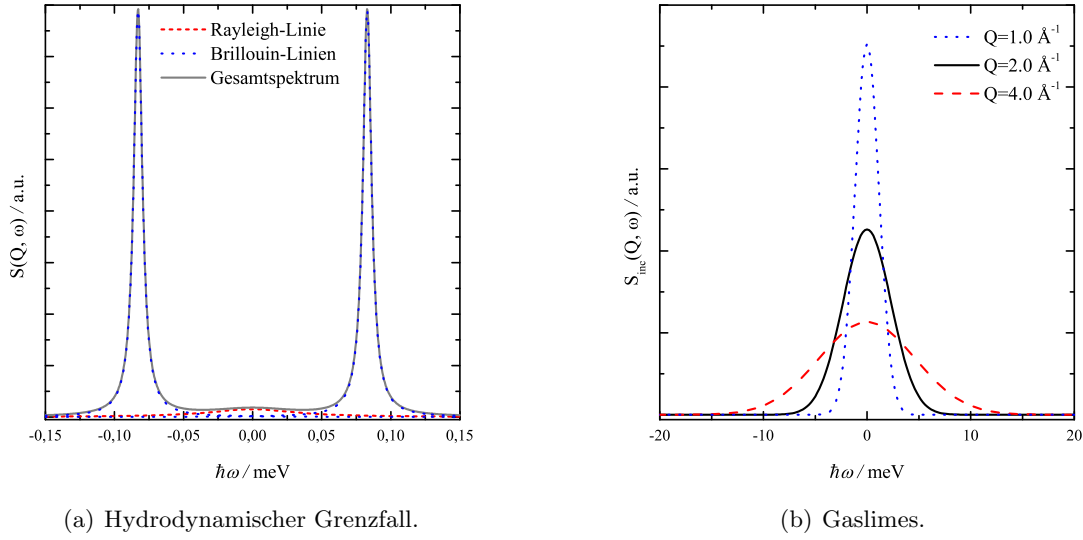


Abbildung 2.1: Vergleichende Darstellung des dynamischen Streugesetzes im hydrodynamischen Grenzfall (a) und im Gaslimes (b).

### 2.2.2 Das Streugesetz des idealen Gases

Im vorangegangenen Kapitel wurden die Eigenschaften des Streugesetzes bei sehr kleinen Impuls- und Energieüberträgen beschrieben, welches die Folge der Flüssigkeitsdynamik auf großen Längen- und Zeitskalen ist. Im anderen Extrem, bei sehr großem  $Q$  und  $\omega$ , muss das Streugesetz demnach durch Prozesse auf sehr kleinen Raum- und Zeitskalen bestimmt werden. Auf sehr kleinen Raumskalen spielt nur noch das Beugungsverhalten der individuellen Atome eine wesentliche Rolle. Da sich der Impulszustand der Teilchen auf den ebenfalls sehr kleinen Zeitskalen nicht ändert, die Teilchen somit geradeaus und quasi-frei fliegen, kann angenommen werden, dass die Impulsverteilung der Atome einer MAXWELL-BOLTZMAN-Gesetzmäßigkeit gehorcht, was zu folgenden  $G_s(r, t)$  führt<sup>[40,43]</sup>:

$$G_s(r, t) = \left( \frac{M}{2\pi k_B T t^2} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{M r^2}{2 k_B T t^2} \right\}. \quad (2.22)$$

Gleichung 2.22 lässt sich dann über eine doppelte Fouriertransformation in das Streugesetz überführen:

$$S_{inc}(Q, \omega) = \left( \frac{M}{2\pi k_B T Q^2} \right)^{1/2} \exp \left\{ -\frac{M \omega^2}{2 k_B T Q^2} \right\}. \quad (2.23)$$

Das resultierende Spektrum ist für drei verschiedene  $Q$ -Werte in Abbildung 2.1(b) dargestellt.

Dementsprechend ist es gelungen für die beiden Grenzfälle der Langzeit- bzw. Kurz-

zeitdynamik ein exaktes Streugesetz herzuleiten, welches in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Verhalten ist.

### 2.2.3 Das Streugesetz in der viskoelastischen Näherung

Zur Beschreibung des dynamischen Streugesetzes für einen  $Q$ - $\omega$ -Bereich, welcher zwischen denen in den Abschnitten 2.2.1 und 2.2.2 hergeleiteten Streugesetzen liegt und experimentell über inelastische Röntgen- und Neutronenstreuung zugänglich ist, ist die Kenntnis des Paarpotentials von großer Wichtigkeit. Es ist jedoch möglich, ausgehend von den Betrachtungen in Kapitel 2.2.1, der linearisierten hydrodynamischen Theorie, Erweiterungen einzuführen, die aus dem hydrodynamischen Grenzfall in den besagten  $Q$ - $\omega$ -Bereich hineinreichen.

In Kapitel 2.2.1 wurde die Dynamik einer Flüssigkeit über Dichtefluktuationen beschrieben, die im wesentlichen durch zwei Prozesse charakterisiert werden. Hierbei handelt es sich einerseits um Entropiefluktuationen, deren Relaxation ungerichtet diffusiv abläuft und andererseits um Druckfluktuationen, welche sich in Form von gedämpften Schallwellen konstanter Geschwindigkeit fortpflanzen. Im dynamischen Streugesetz  $S(Q, \omega)$  äußert sich der erste Relaxationsprozess als eine zentrale Bande, deren Breite proportional zur thermischen Diffusivität ist, und der zweite Relaxationsprozess als zwei Seitenbanden, die an den Stellen  $\omega = \pm c_0 Q$  auftauchen.

Um das dynamische Verhalten eines Fluids auch bei größeren  $Q$  und  $\omega$  zu beschreiben, also außerhalb des hydrodynamischen Grenzfalles ( $Q, \omega \rightarrow 0$ ), werde die, das hydrodynamische Flüssigkeitsverhalten bestimmenden Größen raum- und zeitabhängig bzw.  $Q$ - und  $\omega$ -abhängig eingeführt. So ergibt sich beispielsweise die  $Q$ -Abhängigkeit der isothermen Kompressibilität  $\kappa_T$  zu<sup>[43]</sup>:

$$\kappa_T(Q) = \frac{1}{k_B T \rho_n} S(Q). \quad (2.24)$$

Diese Beziehung erfüllt auch die aus dem Fluktuations-Dissipationstheorem folgende Beziehung zwischen  $S(0)$  und der isothermen Kompressibilität<sup>[41]</sup>:

$$\lim_{Q \rightarrow 0} S(Q) = k_B T \rho_n \kappa_T. \quad (2.25)$$

Die Raum- und Zeitabhängigkeit der longitudinalen Viskosität  $\nu_l$  kann mit Hilfe eines Memoryfunktionsansatzes realisiert werden. Dadurch ist es möglich, das Zeitverhalten der Stromkorrelationsfunktion  $J_l(Q, t)$  in Form einer verallgemeinerten Langevin-Gleichung darzustellen<sup>[43]</sup>:

$$\frac{\partial}{\partial t} J_l(Q, t) = - \int_0^t K_l(Q, t - t') J_l(Q, t') dt', \quad (2.26)$$

$$K_l(Q, t) = \omega_0^2(Q) + Q^2 M_l(Q, t). \quad (2.27)$$

## 2.2 Modelle zur Berechnung des dynamischen Strukturfaktors einer Flüssigkeit

Hierin steht  $M_l(Q, t)$  für die Memoryfunktion der Dichtekorrelation. Sie beinhaltet alle Rückkopplungseffekte der Flüssigkeit.  $\omega_0^2$  steht für den Quotienten aus zweitem und nullten Frequenzmoment (vgl. Gl. 2.31). Der Ausdruck in Gleichung 2.26 liefert bei genauer Kenntnis der Memoryfunktion  $K_l(Q, t)$ , welche das zeitliche Verhalten einer Variable (hier der Viskosität  $\nu_l$  mit viskoser Memoryfunktion  $M_l(Q, t)$ ) beschreibt, ein exaktes Streugesetz. Eine LAPLACE-FOURIER-Transformation von Gleichung 2.26 liefert  $J_l(Q, z = i\omega)$ , deren Realteil dann das Frequenzspektrum der longitudinalen Stromkorrelationsfunktion  $J_l(Q, t)$  liefert. Das Streugesetz berechnet sich dann über Gleichung 2.18 zu<sup>[32]</sup>:

$$\begin{aligned} S(Q, \omega) &= \frac{Q^2}{\omega^2} J_l(Q, \omega) \\ &= \frac{S(Q)}{\pi} \frac{Q^2 \omega_0^2(Q) M_l'(Q, \omega)}{[\omega^2 - \omega_0^2(Q) + \omega Q^2 M_l''(Q, \omega)]^2 + [\omega Q^2 M_l'(Q, \omega)]^2}. \end{aligned} \quad (2.28)$$

Hierin stehen  $M_l'$  bzw.  $M_l''$  für den Real- bzw. Imaginärteil der Fourier-transformierten Memoryfunktion und beschreiben die Dämpfung und die Dispersion der kollektiven Anregungen. Es ist somit gelungen einen allgemeingültigen Ausdruck für den dynamischen Strukturfaktor zu formulieren, der bei Kenntnis der exakten Memoryfunktion über den gesamten Raum-Zeit-Bereich Gültigkeit besäße.

Orientiert man sich weiterhin am hydrodynamischen Bild und lässt nur viskose, zeitlich exponentiell verlaufende Prozess zur Relaxation der propagierenden Moden zu, kann unter der Vernachlässigung thermischer Diffusion folgende Memoryfunktion formuliert werden:

$$M(Q, t) = \phi_l(Q, 0) e^{-t/\tau_L(Q)}. \quad (2.29)$$

Der Startwert der verallgemeinerten Viskosität  $\phi_l(Q, 0)$  kann mit Hilfe der Hydrodynamik bestimmt werden und nach einigen einfachen mathematischen Umformungen ergibt sich folgendes Streugesetz, das, aufgrund der gemachten Annahmen, das *visko-elastisches Modell* genannt wird<sup>[32,43]</sup>:

$$S(Q, \omega) = \frac{S(Q)}{4\pi} \cdot \frac{\tau_L(Q) \cdot \omega_0^2(Q) \cdot [\omega_L^2(Q) - \omega_0^2(Q)]}{(\omega \cdot \tau_L(Q) \cdot [\omega^2 - \omega_L^2(Q)])^2 + [\omega^2 - \omega_0^2(Q)]^2}, \quad (2.30)$$

$$\omega_0^2 = \frac{\langle \omega^2 \rangle}{\langle \omega^0 \rangle} = \frac{v_0^2 Q^2}{S(Q)} = \frac{k_B T Q^2}{M S(Q)}, \quad (2.31)$$

$$\omega_L^2 = \frac{\langle \omega^4 \rangle}{\langle \omega^2 \rangle} = 3 \langle \omega^2 \rangle + \Omega^2(0) - \Omega^2(Q). \quad (2.32)$$

Hierin lassen sich  $\omega_0$  und  $\omega_L$  über die Quotienten aus dem zweiten und nullten bzw. dem vierten und zweiten Frequenzmoment bestimmen. Wird für die Relaxationszeit

## 2 Theoretische Grundlagen

$\tau_L$  in Gleichung 2.30 der von Lovesey<sup>[39]</sup> vorgeschlagene Ausdruck verwendet:

$$\tau_L = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{\omega_L^2 - \omega_0^2}}, \quad (2.33)$$

ergibt sich ein parameterfreies Streugesetz, das sowohl die beiden in den Abschnitt 2.2.1 und 2.2.2 vorgestellten Grenzfälle erfüllt, als auch die experimentell ermittelten Streugesetze qualitativ richtig beschreibt. Es hat sich jedoch gezeigt, dass zur Interpretation experimenteller Daten die Verwendung von  $\omega_0^2$ ,  $\omega_L^2$  und  $\tau_L$  als  $Q$ -abhängige Parameter vorteilhaft ist<sup>[32]</sup>.

Es ist also gelungen ein Streugesetz zu definieren, dass über einen weiten  $Q$ - $\omega$ -Bereich Gültigkeit besitzt und somit zum Vergleich mit experimentelle Daten herangezogen werden kann. Es darf jedoch nicht aus den Augen verloren werden, dass es sich hierbei lediglich um ein Modell handelt, welches von der Form der gewählten Memoryfunktion abhängig ist.

## 3 Experimentelles

Nachdem im vorangestellten Kapitel die theoretischen Grundlagen zur Dynamik von Flüssigkeiten eingeführt wurden, soll in diesem Kapitel ein Verständnis für die experimentellen Ansprüche und Probleme vermittelt werden. Hierzu wird in Kapitel 3.1 die Methode der Neutronen-Flugzeit-Spektrometrie erläutert und die beiden in dieser Arbeit verwendeten Instrumente beschrieben. Kapitel 3.2 beschäftigt sich in der Folge mit dem im Rahmen dieser Arbeit betreuten BMBF-Projektes zur Verbesserung des Flugzeitspektrometers BRISP. Nach diesen allgemeinen Erläuterungen wird in Kapitel 3.3 die im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelte Probenumgebung zur Messung des dynamischen Streugesetzes expandierter Alkalimetalle detailliert beschrieben. Den Abschluss des Experimentaltails bildet die Auflistung und Erläuterung der durchgeführten Messreihen in Abschnitt 3.4.

### 3.1 Flugzeit-Spektrometrie

Die Flugzeitspektrometrie dient zur Messung inelastischer Streuprozesse. Bei solchen Streuprozessen beinhaltet die Impulsänderung zusätzlich zu der Richtungs- (elastische Streuung) auch eine Energieänderung der gestreuten Strahlung. Erstere wird bei dieser Methode wie auch bei allen anderen Streumethoden über den Streuwinkel  $2\theta$  detektiert. Die Änderung der Energie der Strahlung während des Streuprozesses wird hierbei über die Flugzeit (engl.: **T**ime **o**f **F**light: **ToF**) ermittelt. Da sich thermische Neutronen mit einer Geschwindigkeit von einigen  $\text{km s}^{-1}$  fortbewegen, ist eine genaue Zeitmessung über eine Wegstrecke von wenigen Metern bei festen Streuwinkeln leicht realisierbar.

Abbildung 3.1 illustriert einen solchen Streuprozess im Impulsraum für drei verschiedene Energieübeträge ( $\Delta E < 0$ ,  $\Delta E = 0$  und  $\Delta E > 0$ ) bei einem festen Streuwinkel  $2\theta$ . Dabei gibt  $\vec{Q}$  den Streuvektor an, welcher dem Gesamtimpulsübertrag entspricht. Dieser ergibt sich aus der vektoriellen Differenz der Wellenvektoren  $\vec{k}_i$  und  $\vec{k}_f$  der einfallenden und gestreuten Strahlung. Das Betragsquadrat des Impulsübertrages lässt sich mithilfe des Kosinussatzes berechnen:

$$Q^2 = k_f^2 + k_i^2 - 2k_f k_i \cos 2\theta. \quad (3.1)$$

Aus dem Betrag des Wellenvektors:

$$k_{i,f} = \left| \vec{k}_{i,f} \right| = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad (3.2)$$

### 3 Experimentelles

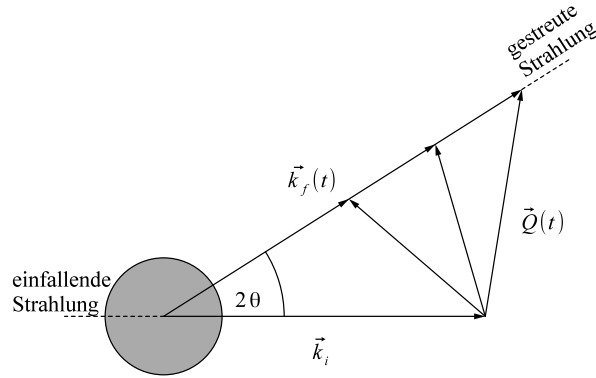


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Streuprozesses im Impulsraum.

sowie der Verknüpfung von klassischer Energie-Impulsbeziehung und DE-BROGLIE-Relation:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_n E}}, \quad (3.3)$$

lässt sich ein Zusammenhang zwischen Impulsübertrag  $Q$  und der Energie des gestreuten Neutrons  $E_i$  und  $E_f$  herstellen:

$$Q = \sqrt{\frac{2m_n}{\hbar^2} \left( E_f + E_i - 2\sqrt{E_f E_i} \cos 2\theta \right)}. \quad (3.4)$$

Hierin stehen  $\hbar$  für die reduzierte Planckkonstante und  $m_n$  für die Masse des Neutrons. Die in einem INS-Experiment gemessenen Intensitäten werden in der Regel gegen den Energieübertrag  $\hbar\omega$  aufgetragen, dabei gilt:

$$\begin{aligned}\Delta E &= \hbar\omega = E_i - E_f \\ E_f &= E_i - \hbar\omega.\end{aligned}\tag{3.5}$$

Damit erhält man aus Gleichung 3.4:

$$Q = \sqrt{\frac{2m_n}{\hbar^2} \left( 2E_i - \hbar\omega - 2\sqrt{E_i^2 - E_i\hbar\omega \cos 2\theta} \right)}. \quad (3.6)$$

Den Energieübertrag  $\hbar\omega$  zwischen Probe und Neutron in Gleichung 3.5 auf die Probe zu beziehen, ist zwar willkürlich, hat sich aber in der Literatur so durchgesetzt.<sup>[44]</sup> Gleichung 3.6 beschreibt den Zusammenhang zwischen Gesamtimpulsübertrag und Energieübertrag bei fester Einfallsenergie und festem Streuwinkel. Über den minimal und maximal messbaren Streuwinkel erhält man die Begrenzungen des zugänglichen  $Q - \hbar\omega$ -Bereich eines Spektrometers, wodurch die spektrometereigene *kinematische Ebene* definiert wird. Außerhalb der kinematischen Ebene ist es mit dem jeweiligen

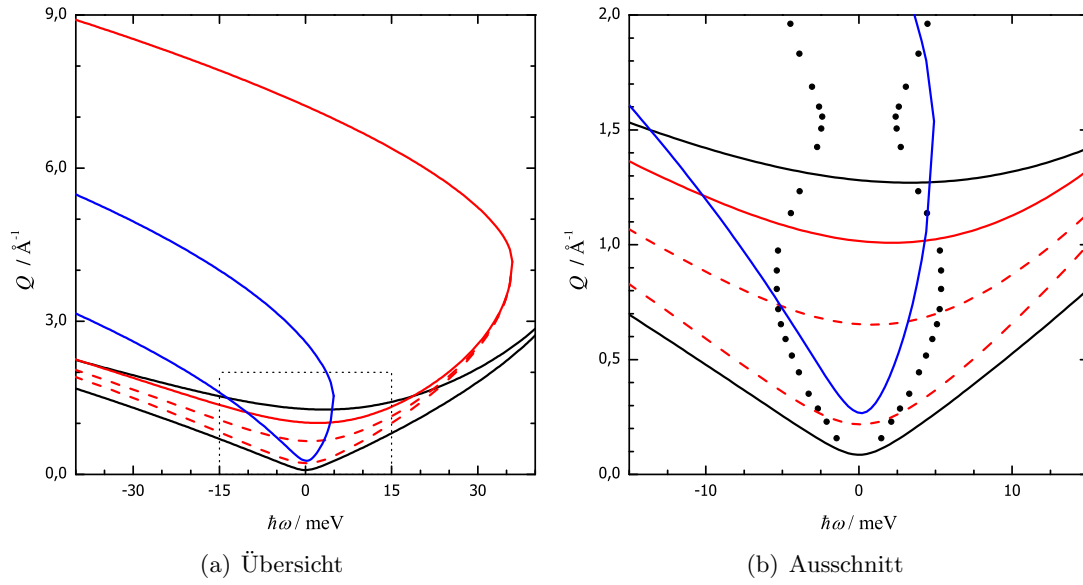


Abbildung 3.2: Kinematische Ebenen der Flugzeitspektrometer IN4 ( $E_i : 36.0$  meV,  $2\theta : 3.6^\circ - 9^\circ$  [---] bzw.  $2\theta : 14^\circ - 120^\circ$  [—]), IN6 ( $E_i : 4.1$  meV,  $2\theta : 10^\circ - 115^\circ$  [—]) und BRISP ( $E_i : 49.9$  meV,  $2\theta : 1^\circ - 15^\circ$  [—]) inkl. der Dispersion von fl. Rubidium nach Copley und Rowe<sup>[45]</sup>(●).

Instrument nicht möglich, Messpunkte aufzunehmen. Die kinematischen Ebenen der Spektrometer IN6, IN4 und BRISP sind in Abbildung 3.2 dargestellt. Man erkennt dabei deutlich, wie sehr sich die zugängliche  $Q - \hbar\omega$ -Regionen aufgrund unterschiedlicher Einfallsennergien und Winkelbereiche unterscheiden. Man erkennt auch, daß man mit kleinen Streuwinkeln zwar zu niedrigen  $Q$ -Werten gelangt, dass dort jedoch nur dann ein hinreichend breiter Energieübertragungsbereich  $\hbar\omega$  zugänglich wird, wenn man zusätzlich möglichst hohe Einfallsennergien  $E_i$  verwendet.

### 3.1.1 Funktionsweise eines Flugzeitspektrometers

Aufgrund seiner relativ großen Masse, kann die Bewegung eines Neutrons einerseits mit den Gesetzen der klassischen Physik beschrieben werden, andererseits ist die Masse jedoch klein genug, dass thermische Neutronen de Broglie Wellenlängen im Bereich weniger Ångström aufweisen, so dass sie an interatomaren Abständen oder an Kristallgittern gebeugt werden können. Genau diese Ambivalenz macht man sich bei Flugzeitmessungen in einem ToF-Spektrometer zunutze. Abbildung 3.3 zeigt den schematischen Aufbau eines ToF-Spektrometers. Die vom Reaktor kommende weiße Neutronenstrahlung wird mit Hilfe charakteristischer Kristallmonochromatoren zunächst in geeigneter Weise monochromatisiert, so dass die einfallende Strahlung aus Neutronen mit identischen Geschwindigkeiten und Energien besteht. Für die Energie  $E_i$  der

### 3 Experimentelles

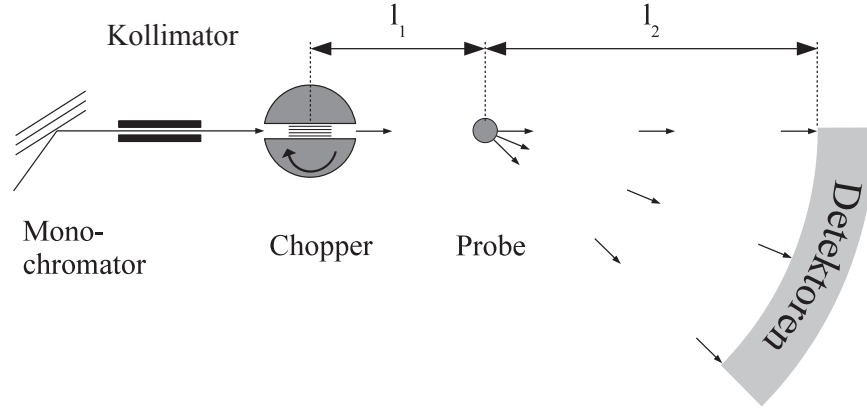


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung eines ToF-Spektrometers mit einem Kristallmonochromator.

einfallenden Neutronen gilt dann

$$E_i = \frac{h^2}{2m_n\lambda^2}. \quad (3.7)$$

wobei die Neutronenwellenlänge nach Durchlaufen des Monochromators über die Bragg-Bedingung

$$n\lambda = 2d \sin \frac{2\theta}{2} \quad (3.8)$$

festgelegt ist. Danach wird der Neutronenstrahl durch zweckmäßige Kollimation optimiert und durchläuft einen sogenannten Fermichopper. Dieser stellt in einem Flugzeitspektrometer eine der zentralen Komponenten dar. Er besteht in der Regel aus einer rotierenden Walze, wie sie schematisch in Abb. 3.3 dargestellt ist. Seine Aufgabe besteht zum Einen darin, den einfallenden Strahl in für Flugzeitmessungen optimierte Pakete gleichschneller Neutronen zu zerhacken, zum Anderen triggert er den Start der eigentlichen Flugzeitmessung. In der Regel beginnt die Flugzeitmessung verzögert um eine Zeit  $\tau_d$ . Dies soll einen sogenannten Frameoverlapp verhindern. Darunter versteht man, das gestreute, langsame Neutronen aus dem vorangegangenen Neutronenpaket in aktuellen Messung in den ersten Flugzeitkanälen detektiert werden. Nach dem Streuprozess durchläuft das gestreute Neutron eine bekannte Flugstrecke  $l_2$  zwischen der Probe und den Detektoren, die sich an den verschiedenen Winkelpositionen befinden. Bei diesen handelt es sich üblicherweise um Vielkanalanalysatoren mit konstanter Kanalbreite  $\Delta\tau$ , welche die Zahl von Neutronen pro Kanal  $j$  detektieren. Mit Hilfe des Abstands Fermichopper-Proben  $l_1$ , der Anfangsgeschwindigkeit des Neutronen  $v_i$ , der Verzögerungszeit und der Kanalbreite lässt sich die Flugzeit des Neutrons nach dem Streueignis wie folgt berechnen:

$$\tau_j = \tau_d + j \cdot \Delta\tau - \frac{l_1}{v_i} \quad (3.9)$$



Aus der so bestimmten Flugzeit  $\tau_j$  und dem Abstand Probe-Detektor  $l_2$  kann nun die kinetische Energie der in der in einem Flugzeitkanal  $j$  detektierten Neutronen bestimmt werden:

$$E_{f,j} = \frac{1}{2} m_n \cdot \left( \frac{l}{\tau_j} \right)^2 \quad (3.10)$$

Der Energieübertrag berechnet sich dann zu

$$\hbar\omega = E_i - \frac{1}{2} m_n \cdot \left( \frac{l}{\tau_j} \right)^2. \quad (3.11)$$

Die Anzahl und die Breite der Flugzeitkanäle bestimmen unter anderem die Energieauflösung und den maximal messbaren Energieübertrag des Spektrometers. Das Auflösungsvermögen wird aber auch von anderen Faktoren beeinflusst, wie z.B. der Güte des Monochromators oder den Eigenschaften des Fermi-Choppers. Dabei gilt, dass das Auflösungsvermögen um so höher ist, je kürzer die vom Fermi-Chopper erzeugten Neutronenpuls sind. Die Länge der Puls wird zum einen durch die Rotationsfrequenz bestimmt, die in der Regel zwischen 15000 und 40000 Umdrehungen pro Minute liegt, zum anderen aber auch durch das sogenannte Fermipaket. Dabei handelt es sich im einfachsten Fall um einen Soller-Kollimator in der Walzenöffnung (s.a. Abb. 3.3), der bei geöffnetem Chopper parallel zum einfallenden Strahl steht. In der Regel bestehen die Fermipakete aber aus wechselweise angeordneten Schichten von Neutronendurchlässigem und Neutronen absorbierendem Material, das nur in exakt paralleler Ausrichtung zum einfallenden Strahl Durchlass gewährt.

#### 3.1.2 Das Flugzeitspektrometer IN4

Das IN4-Spektrometer<sup>[6,46]</sup>, dessen Aufbau in Abbildung 3.4 dargestellt ist, zählt zu den sogenannten zeitfokussierenden Flugzeitspektrometern. Es arbeitet mit thermischen Neutronen (10 ... 100 meV) und ist in Bezug auf den Neutronenfluss an Probenposition weltweit führend.

Das System aus *Saphirfilter* und *Background-Chopper* dient zum Abtrennen von heißen und epithermischen Neutronen aus dem Energiespektrum des von der Neutronenquelle zur Verfügung gestellten intensiven weißen Neutronenstrahls. Die Zusammensetzung und Dicke der Saphirfilter ist derart, dass sowohl die Absorption von heißen als auch die Transmission von thermischen Neutronen maximal sind. Die beiden Background-Chopper wirken durch ihre mit einer Geschwindigkeit von bis zu 5000 rpm rotierenden Scheibe auf den Neutronenstrahl wie ein Tiefpassfilter, welcher nur Neutronen unterhalb einer definierten Energie/Geschwindigkeit passieren lässt. Diese Energie lässt sich über die Phasenverschiebung der Öffnungszeiten und den Abstand der beiden Background-Chopper regulieren (vgl. Abb 3.4).

Die an IN4 verwendeten *Mehrkristall-Monochromatoren* setzten sich jeweils aus 55 Einkristallplatten zusammen. Die unterschiedlichen Monochromatoren sind an einer drehbaren Vorrichtung im Primärspektrometer befestigt und lassen sich somit einfach in den Strahlengang drehen. Jeder Monochromator ist sowohl in horizontaler als auch in

### 3 Experimentelles

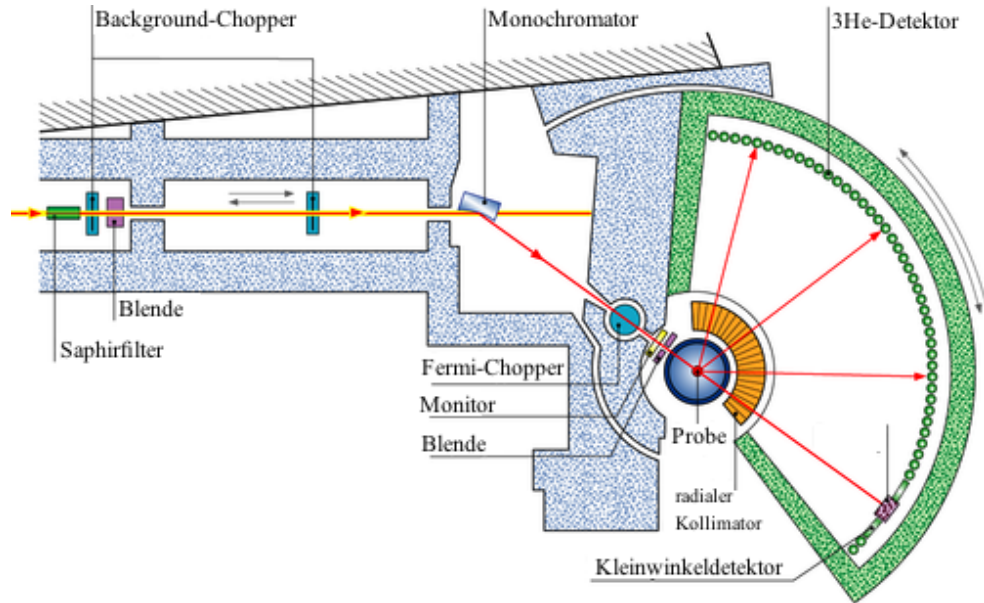
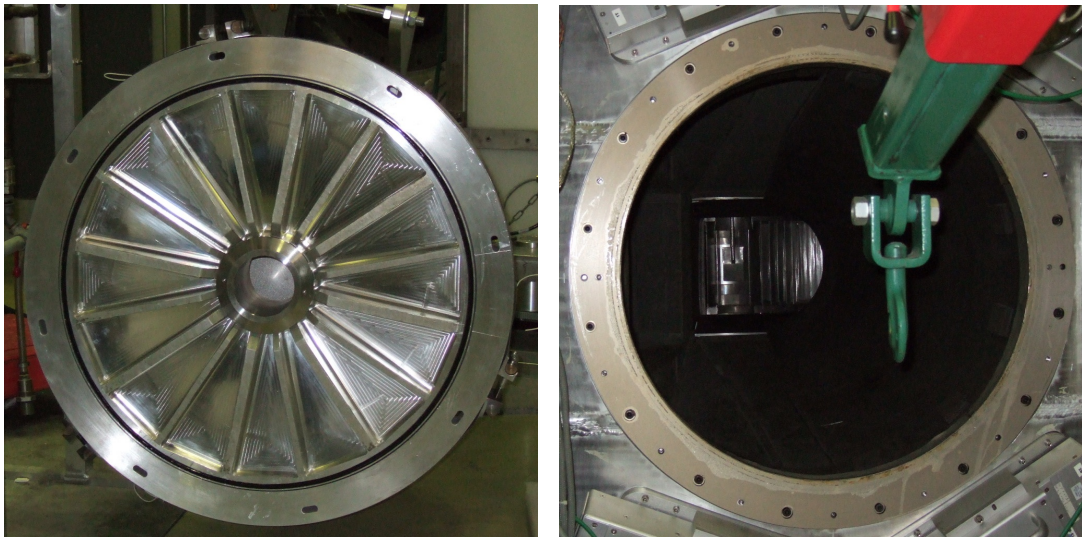


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Flugzeitspektrometers IN4 (Draufsicht) <sup>[6]</sup>.

vertikaler Richtung regelbar fokussierend. Hierdurch lassen sich sowohl der Neutronenfluss an Probenposition als auch die zeit- und ortsfokussierenden Eigenschaften des Spektrometers optimieren. <sup>[47,48]</sup>

Der *Fermi-Chopper* ist vertikal ins Spektrometer eingesetzt und dreht mit einer Geschwindigkeit von bis zu 32000 rpm. Er erzeugt somit aus der von der Rotationsfrequenz des Background-Chopper bestimmten breiten Pulsstruktur Neutronenpulse mit einer Breite von 10 ... 50  $\mu$ s. Über die Phasenverschiebung von Background-Chopper-System und Fermichopper lässt sich darüberhinaus die Zeitfokussierung optimieren. Die *Probenkammer* am IN4-Spektrometer ist so konstruiert, dass die Standard-Tiefemperatur-Probenumgebungen des ILL einfach eingebaut werden können. Da die Probenkammer jedoch lediglich schlecht von oben zugänglich ist, lassen sich aufwendige externe Probenumgebungen nur schlecht integrieren. Zusätzlich ist der zur Verfügung stehende Probenraum mit einem Durchmesser von 240 mm und einer Tiefe unterhalb des Neutronenfensters von 255 mm relativ eng bemessen um eine Probenumgebung, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurde, zu integrieren.

Zur Verringerung der Untergrundintensität befindet sich der komplette sekundäre Flugpfad, sprich der Bereich hinter der Probenposition unter Vakuum. Da Das Spektrometer IN4 ursprünglich als Weitwinkelspektrometer geplant war, ist es im Bereich von 12° - 120° mit 300 elliptischen <sup>3</sup>He-Detektorröhren ausgestattet. Sie haben eine Länge von jeweils 300 mm und einen Durchmesser von 30 mm. Sie sind in einem Abstand von zwei Metern um die Probe angeordnet und ermöglichen somit eine hervorragende Zählstatistik. Um die von der Probenumgebung ausgehenden Streubeiträge zu



(a) Kleinwinkeldetektor kurz vor dem Einbau

(b) Sicht auf Probe

Abbildung 3.5: Nachgerüsteter Kleinwinkeldetektor des Spektrometers IN4.

minimieren, sind zwischen Probe und Detektor radiale Kolimatoren angebracht. Um zusätzlich Informationen aus den Beiträgen zur Vorwärtsstreuung zu erhalten, wurde im Jahre 2009 ein Kleinwinkeldetektor am IN4 in Betrieb genommen. Er besteht, wie in Abbildung 3.5 abgebildet, aus 8 Sektoren, die jeweils in 12 radiale Zellen unterteilt sind. Sein Außendurchmesser beträgt 60 cm und erlaubt somit die Detektion von Vorwärtsstreuung in einem Winkelbereich von  $3,6^\circ$  -  $9^\circ$ .

Bei der Verwendung des Kleinwinkeldetektor muss ein zusätzlicher horizontaler Kolimator zwischen Fermi-Chopper und Probe eingebaut werden und die Fokussierung des Monochromators weg von der Probe hin zum Detektorzentrum verschoben werden. Dies führt in beiden Fällen zum Intensitätsverlust an Probenposition.

Somit stellt IN4 ein thermisches Neutronen-Flugzeit-Spektrometer mit Kleinwinkeloption dar. Der Nutzen dieser nachträglich installierten Option ist jedoch aufgrund der Optimierung des ursprünglichen Spektrometers auf Weitwinkelstreuung eingeschränkt.

#### 3.1.3 Das Flugzeitspektrometer BRISP<sup>[2,3]</sup>

Das in Abbildung 3.6 dargestellte ToF-Spektrometer BRISP ist das weltweit einzige Neutronen-Brillouin-Spektrometer, das mit thermischen Neutronen betrieben wird. Es wurde in den Jahren 1998 bis 2007 am Hochflussreaktor des ILL in Grenoble aufgebaut und befindet sich seitdem im Nutzerbetrieb.

Zur Monochromatisierung der von der Quelle zur Verfügung gestellten weißen Neutronenstrahlung kann zwischen einem pyrolytischen Graphit- (PG) und einem Kupfer-Mehrkristall-Monochromator ausgewählt werden. Sie bestehen aus je 20 Einkristallen

### 3 Experimentelles

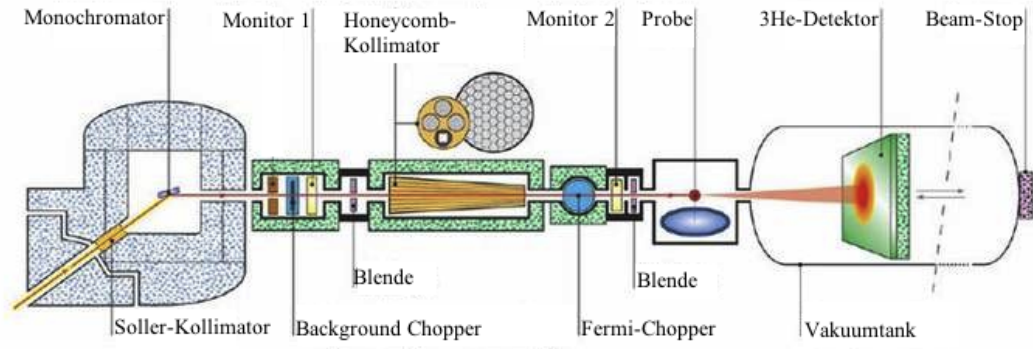


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des Flugzeitspektrometers BRISP (Seitenansicht)<sup>[3]</sup>.

Tabelle 3.1:

Kristall	$\lambda_0$ Å	$E_i$ meV
PG(002)	1,98	20,9
Cu(110)	1,28	49,9
PG(004)	0,99	83,6

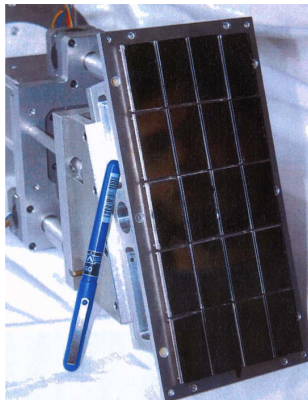
(s. Abb. 3.7(a)) und sind in vertikaler Richtung fokusierbar. Mit einer Gesamtfläche von  $20,6 \times 8,6 \text{ cm}^2$  sind sie ausreichend groß um den einfallenden Neutronenstrahl ( $6 \times 6 \text{ cm}^2$ ) zu monochromatisieren. In Tabelle 3.1 sind die zur Verfügung stehenden Einfallsennergien tabelliert.

Bei dem Background-Chopper (vgl. Abb. 3.7(b)) handelt es sich um einen Disk-Chopper. Er dient sowohl zur Abtrennung von Untergrundstrahlung als auch, in Zusammenarbeit mit dem Fermi-Chopper, zur Auswahl des gewünschten vom Monochromator ausgehenden Bragg-Reflexes. Die Maximalgeschwindigkeit des Background-Choppers beträgt 5000 rpm. Der Fermi-Chopper kann mit einer Maximalgeschwindigkeit von 15000 rpm drehen und produziert somit wohl definierte Neutronenpakete.

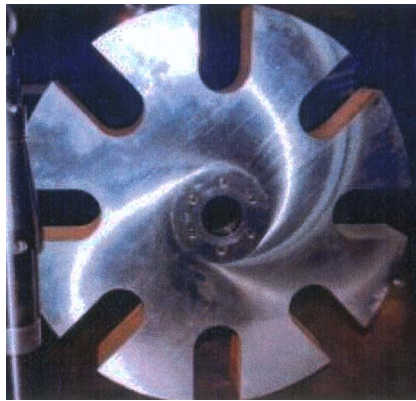
Der positionssensitive  $^3\text{He}$ -Detektor (Abb. 3.8) stellt das Kernstück des Spektrometers dar. Mit seinen insgesamt 160 Detektorröhren mit einem Durchmesser von 12,7 mm umfasst er eine Fläche von fast  $2 \text{ m}^2$ . Aufgrund seiner variablen Position ermöglicht er einen Streuwinkelbereich von ca.  $1^\circ - 15^\circ$ . Mit Hilfe der elektronischen Längseinteilung der Detektorröhren ergibt sich eine Detektormatrix von  $160 \times 128$  Pixel. Jedes Pixel umfasst eine Fläche von  $12,7 \times 8,6 \text{ mm}^2$ . In der Zeitdomäne ist jedes Pixel in 1800 Kanäle mit einer Breite von  $1 \mu\text{s}$  eingeteilt. Somit kann eine hinreichend gute Zeit- bzw. Energieauflösung gewährleistet werden.

Während bei herkömmlichen ToF-Spektrometern der einfallende Neutronenstrahl auf die Probe fokussiert ist, muss aufgrund der Divergenz des Neutronenstrahls der Fokus

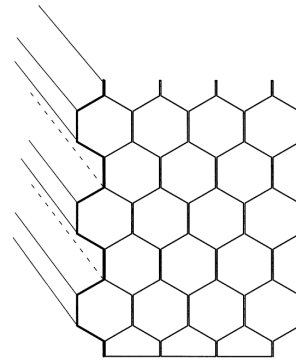




(a) PG-Mehrkrystall-Monochromator inkl. Aufbau zur Fokussierung



(b) Background-Chopper



(c) Schematische Zeichnung des Honeycomb-Kollimator

Abbildung 3.7: Verschiedene BRISP-Komponenten<sup>[2]</sup>.

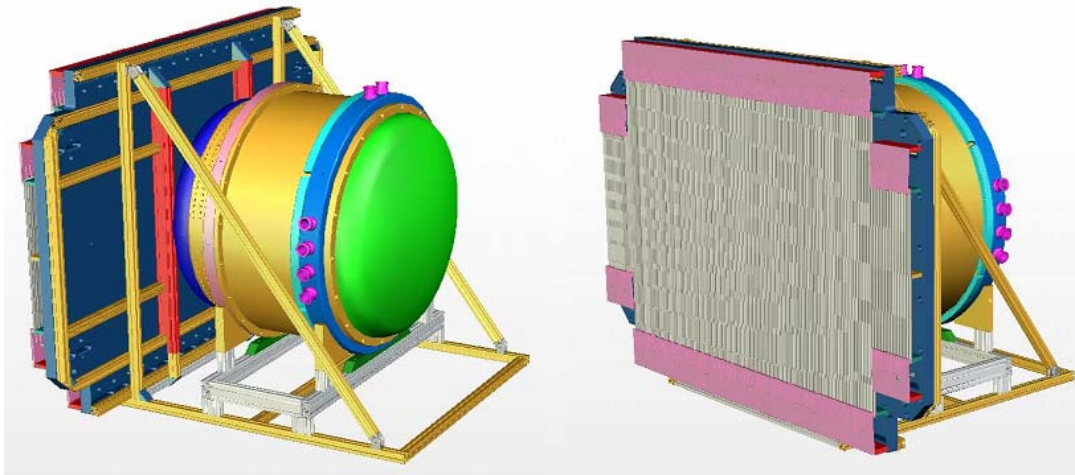


Abbildung 3.8: CAD-Zeichnung des PSD-Detektors, isometrischen Rück- und Frontansicht.

bei Kleinwinkel-Spektrometern im Zentrum des Detektors liegen. Hierdurch erzielt man einen minimalen nicht zu nutzenden Bereich des Flächendetektors. Am BRISP-Spektrometer wird hierzu ein neuartiger, sogenannter *Honeycomb-Kollimator* verwendet. Er besteht aus gekanteten, mit Gadolinium beschichteten Aluminiumfolien. Diese werden so angeordnet, dass sich die in Abbildung 3.7(c) dargestellte Struktur ergibt. Ihre Länge beträgt 200 cm und über die Diagonale des entstehenden Sechsecks lässt sich der Brennpunkt des Kollimators festlegen. Die gewählte Wabenstruktur bietet gute Kollimationseigenschaften und nutzt im Vergleich zu anderen zweidimensional, kollimierenden Systemen den kompletten Strahl aus. Aufgrund der Detektorbeweglichkeit ist das Spektrometer mit drei verschiedenen Kollimatoren ausgestattet, deren Kollimation auf einen Abstand von 2, 4 und 6 m zwischen Probe und Detektor optimiert ist. Zusätzlich ist der Kollimatortrommel mit einem leeren Bereich versehen (vgl. Abb. 3.6)

## 3.2 Planung und Bau des neuen Fermi-Choppers am Brillouin-Spektrometer BRISP

Wie bereits oben beschrieben wurde, ist das Flugzeitspektrometer BRISP in den Jahren 1998 bis 2007 am ILL in Grenoble aufgebaut worden und läuft seitdem im Nutzerbetrieb des ILL. Aus Gründen der Zeit- und Kostenersparnis wurde dabei ein über 30 Jahre alter Fermichopper in das Instrument integriert. Diese für ein Flugzeitspektrometer überaus wichtige Komponente (siehe Kapitel 3.1) wurde zuvor im Vorgängerinstrument des jetzigen IN4 am ILL in Grenoble betrieben und war für dieses Spektrometer optimal angepasst, nicht jedoch für seine Verwendung in einem Brillouin-Spektrometer. Dadurch, aber auch durch das Alter der elektronischen Komponenten der Choppersteuerung entstanden mehrere Probleme die dringender Lösung bedurften, um einerseits den Betrieb langfristig zu sichern, und um das Spektrometer weiterhin wettbewerbsfähig zu halten. Insgesamt konnten die folgenden Probleme identifiziert werden:

- Chopperöffnung und tatsächliche Strahlgeometrie waren nicht aufeinander abgestimmt. Der vom Monochromator kommende, in Richtung des Fermichoppers kollimierte Strahl besitzt einen annähernd kreisförmigen Querschnitt mit einem Durchmesser von etwa 45 mm, während die Chopperöffnung eine nicht angemessene rechteckige Geometrie besaß (101mm×31mm). Dadurch ging ein erheblicher Teil der zur Verfügung stehenden Intensität verloren. Im neuen Chopper sollte die Chopperöffnung in Hinblick auf die Strahlgeometrie optimiert werden.
- Der alte Chopper war mit einem Aluminium/Kadmium-Fermipaket ausgestattet. Dabei erzeugte das verbaute Aluminium einen relativ großen Streubeitrag in Vorwärtsrichtung, was zu einem parasitären Untergrund in den Spektren bei kleinen  $Q$  und  $\omega$  führte, also genau in dem kinematischen Bereich, für den BRISP als Brillouin-Spektrometer ursprünglich konzipiert worden war. Der neue Chopper

### 3.2 Planung und Bau des neuen Fermi-Choppers am Brillouin-Spektrometer BRISP

sollte daher mit einem Fermipaket ausgestattet werden, das neben den absorbierenden Kollimatorschichten aus einem Neutronen-transparenten Material mit geringem Streuquerschnitt bestehen sollte.

- Der alte Chopper konnte nur mit einer Rotationsgeschwindigkeit von maximal 15.000 Umdrehungen pro Minute betrieben werden. Dadurch wurde die Energieauflösung durch den Chopper und nicht durch den Monochromator bestimmt, so dass das Instrument nicht mit optimaler Energieauflösung arbeiten konnte. Zur Erreichung der Monochromatorauflösung ist jedoch eine Rotationsfrequenz von mindestens 20.000 Umdrehungen erforderlich.
- Der alte Fermi-Chopper war -wie auch der neue aktuelle Chopper- magnetisch gelagert. Lager und Steuerelektronik waren jedoch gealtert, und der Betrieb zeigte, dass das System zunehmend stör anfällig wurde. Es musste daher im Nutzerbetrieb mit Ausfallzeiten gerechnet werden, schlimmstenfalls sogar mit dem Totalverlust des Choppers, was eine langfristige Stilllegung des Instruments zur Folge gehabt hätte. Allein aus diesem Grund war die Erneuerung des Choppersystems dringend notwendig.

So waren beispielsweise für die Messungen, die im Rahmen dieser Arbeit beschrieben werden, hochgenaue Flugzeitmessungen nötig, die nur bei hohen Rotorfrequenzen, exakten Neutronenpulsen und bei möglichst hohem Neutronenfluss auf die Probe erzielbar waren. Unter anderem deswegen sollte im Rahmen dieser Arbeit ein moderner Chopper entworfen und gebaut werden, der ideal an die Anforderungen von BRISP angepasst sein sollte, stabile und sichere Laufzeiten garantieren und aufgrund seiner Konstruktion hochwertige Neutronenpulse erzeugen sollte.

#### 3.2.1 Zielvorgaben für die Konstruktion des neuen Fermi Chopper am BRISP-Spektrometer

Insgesamt lässt sich eine komplette Choppereinheit in drei Teile untergliedern: Der eigentliche Rotor mit einem an das Spektrometer angepassten Fermi-Kollimationspaket, das Choppergehäuse, in dem der Rotor gelagert ist sowie die elektronischen Komponenten mit dem User-Interface zur Steuerung der gesamten Einheit. Der neue Chopper sollte - wie schon sein Vorgänger - horizontal betrieben werden und magnetisch gelagert sein. Als Rotor sollte eine massive, aus einer dichten Legierung bestehende Walze mit geeignetem Neutronenfenster dienen. Die Dimensionen mussten dabei so gewählt werden, dass sie sowohl den mechanischen Anforderungen bei hohen Drehzahlen als auch den Absorptionsanforderungen bei thermischen Neutronenenergien gerecht wurden. Außerdem mussten die Abmessungen des neuen Choppers weitgehend mit denen des alten Choppers übereinstimmen, um das neue Gerät in die BRISP-Beamline integrieren zu können. Dadurch war man gezwungen, sich bei der Neukonstruktion zumindest grob an den strukturellen Vorgaben und Dimensionen des alten Choppers zu orientieren. Damit war jedoch auch klar, dass der neue Rotor ein hohes Gesamtgewicht von ca. 35-45 kg erzielen würde. Da er außerdem mit über 20.000 Umdrehungen pro

Minute betrieben werden sollte, stellte die Konstruktion der Magnetlager damit eine besondere Herausforderung dar, für die ein geeigneter Partner gesucht werden musste. Dieser Partner wurde schließlich im Rahmen eines Ausschreibeverfahrens in der Zentralabteilung Technologie (ZAT) des Forschungszentrums Jülich gefunden.

#### 3.2.2 Konstruktion des Chopper-Rotors

Im ersten Schritt der Konstruktionsphase musste der Rotor entworfen werden. Dieses zentrale Bauteil der Choppereinheit unterliegt besonders hohen Anforderungen hinsichtlich seiner Eigenschaften in der Wechselwirkung mit thermischen Neutronen als auch im Hinblick auf seine mechanische Stabilität bei hohen Rotationsfrequenzen. Um gute Filter, bzw. Absorptionseigenschaften zu gewährleisten sollte der Rotor aus einem möglichst dichten Material mit hohem Neutronen-Absorptionsquerschnitt bestehen. Gleichzeitig sollte die geeignete Legierung sehr hohe Zugfestigkeiten ( $> 500\text{MPa}$ ) aufweisen, um den enormen Zentrifugalkräften bei den hohen Umdrehungszahlen ( $\approx 20.000\text{ rpm}$ ) sicher standhalten zu können. Eine weitere Randbedingung bestand darin, dass das Material nicht ferromagnetisch sein durfte, um die Magnetlager keinesfalls in ihrem Betrieb zu beeinflussen. Unterschiedliche Materialien kamen in Betracht, wie z.B. verschiedene Ni-Cr-Mo-Legierungen oder Austenitische Stähle. Besonders geeignet erschienen zunächst verschiedene Ni-basierte Legierungen wie z.B. Inconel 718, ein hochdichtes Material mit sehr hoher Zugfestigkeit ( $\approx 1050\text{MPa}$ ). Als Nachteil wurde hier jedoch der hohe Kobaltanteil angesehen, da dieser bei Bestrahlung mit thermischen Neutronen zu einer dauerhaften Aktivierung des Rotors geführt hätte. Abschließend einigte man sich auf eine Ni-Cr-Mo-Legierung (30 NiCrMo 12), die einerseits ausreichende Zugfestigkeit und andererseits hinreichende Absorptionseigenschaften aufwies.

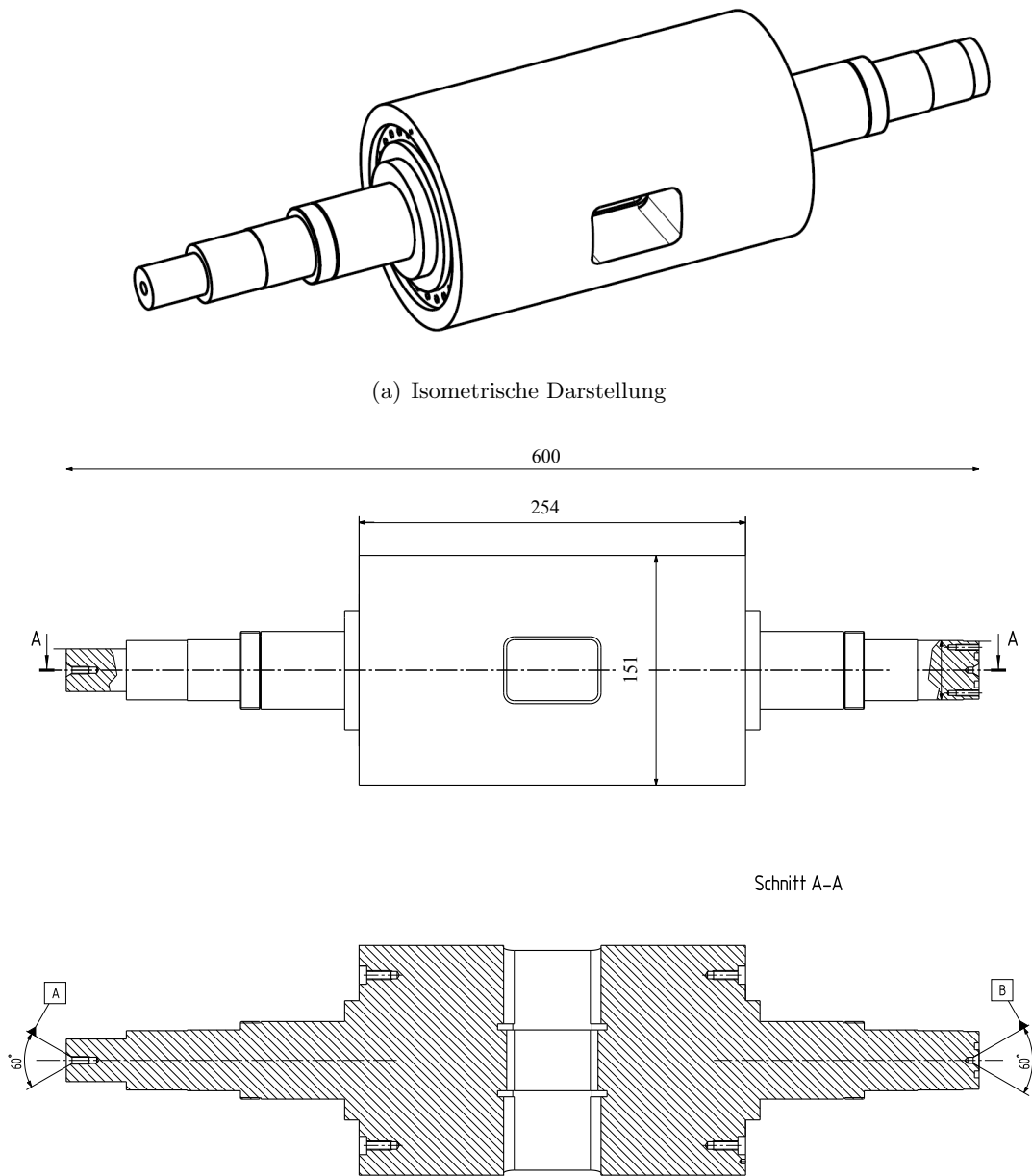
Um die mechanische Stabilität der Rotorwalze bei hohen Rotationsfrequenzen abschätzen zu können, wurden in Zusammenarbeit mit einem italienischen Ingenieurbüro Gianluigi Piluso entsprechende Simulationsrechnungen durchgeführt. Dabei wurde insbesondere die Verformung des Neutronenfensters bei starken Zentrifugalkräften untersucht. Hierbei wurde rasch deutlich dass die Größe des Neutronenfensters Beschränkungen unterliegen würde, wenn die Stabilität des Rotors auch bei hohen Frequenzen unter Berücksichtigung der nötigen Sicherheitstoleranzen gewährleistet bleiben sollte. Die aus diesen Simulationen hervorgegangene Konstruktion der Rotorwalze ist in Abbildung 3.9 dargestellt.

#### 3.2.3 Gesamtkonzept

Da, wie bereits weiter oben beschrieben wurde, die gesamte Choppereinheit aufgrund ihrer Integration in die BRISP-Beamline bestimmte Randbedingungen unterlag, konnte man sich in einer Reihe von Gesprächen mit den Ingenieuren der ZAT relativ rasch auf eine für alle Seiten zufriedenstellende Konstruktionsplanung für das Gesamtkonzept einigen. Das dabei erzielte Ergebnis ist anhand verschiedener Darstellungen in Abbildung 3.10 illustriert.

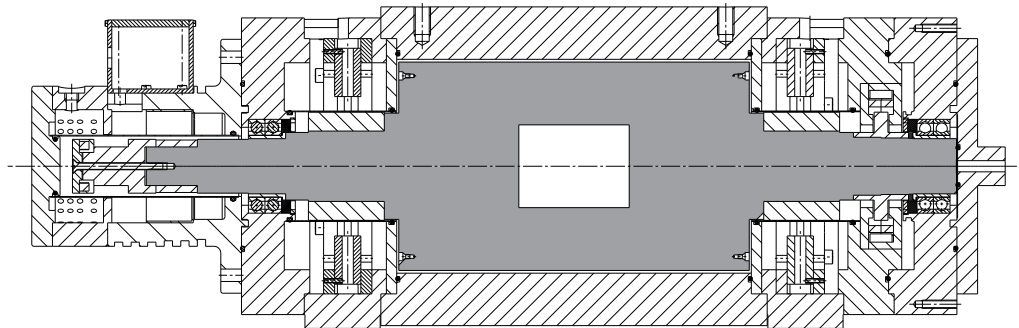


### 3.2 Planung und Bau des neuen Fermi-Choppers am Brillouin-Spektrometer BRISP

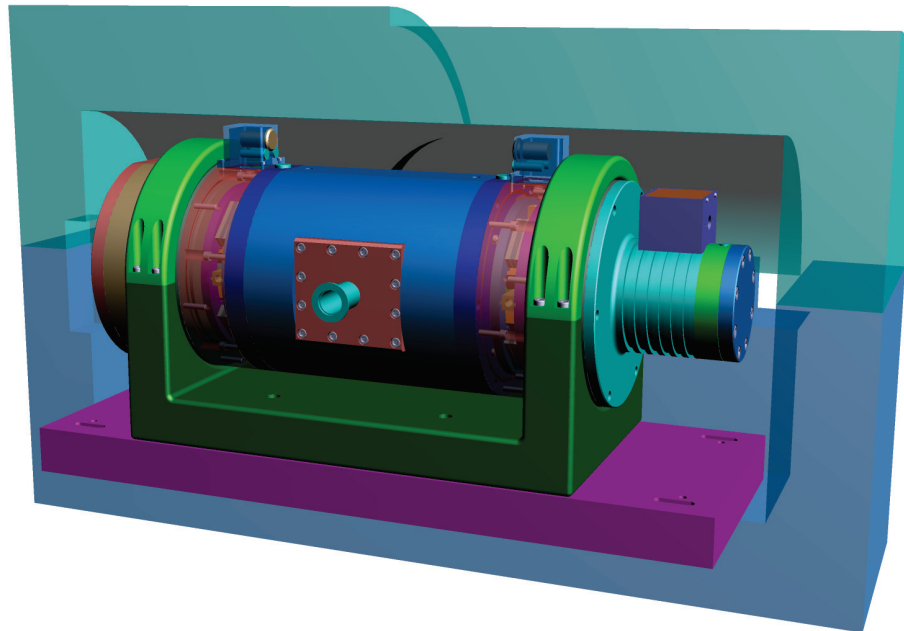


(b) Detaillierte Konstruktionszeichnung: Die Walze ist aus einer stabilen Ni-Cr-Mo-Legierung gefertigt. Das Neutronenfenster besitzt eine Größe von 60 mm  $\times$  40 mm und ist damit sehr viel besser an den Strahlquerschnitt von BRISP angepasst als dies bei dem bisherigen Chopper der Fall war.

Abbildung 3.9: Auf Simulationsrechnungen für hohe Rotationsfrequenzen basierende Konstruktionszeichnung des Rotors.

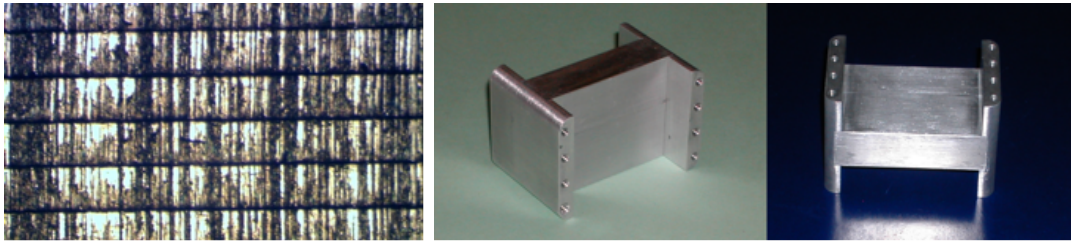


(a) Detaillierte Konstruktionszeichnung, der Rotor ist grau dargestellt.



(b) Computergenerierte Darstellung des Gesamtkonzeptes: komplette Choppereinheit eingebaut in BRISP-Abschirmung.

Abbildung 3.10: Mit der ZAT erstelltes Gesamtkonzept zur Konstruktion des BRISP-Fermichoppers.



(a) Mikroskopaufnahme des Fermipakets. Deutlich sichtbar sind die einzelnen Al-Schichten, zwischen denen sich jeweils die aufgetragenen B-Schichten befinden. (b) Verschiedene Ansichten des Al-B-Fermipakets, das aktuell im Rotor des Choppers verbaut ist.

Abbildung 3.11: Das neue Fermipaket.

Im Laufe des Jahres 2009 wurden die einzelnen Systemkomponenten von der ZAT angeschafft und Vorexperimente zur Konstruktion der Magnetlager durchgeführt. Für den Betrieb des Rotors wurden zur Radiallagerung zwei permanent erregte Homopolarmotoren und für die Axiallagerung ein turbo-Linear-Aktuator entwickelt. Das Gehäuse wurde angefertigt und die nötigen Komponenten für die elektronische Steuerung der Magnetlager wurden beschafft. Bis Februar 2011 wurden von Seiten der ZAT alle mechanischen Teile angefertigt und alle elektronischen Komponenten beschafft. Die Steuerelektronik wurde aufgebaut, die Magnetlagereinheiten wurden zusammengesetzt und getestet. Der mittlerweile industriell gefertigte Rotor wurde an die Konstruktion der ZAT angepasst und ausgewuchtet. Die gesamte Choppereinheit wurde auf einem eigens angefertigten Teststand an der ZAT aufgebaut. Nach Fertigstellung der Lager- und Antriebssoftware konnte der Chopper im Zeitraum zwischen März und Mai 2011 intensiv getestet und die Steuerungssoftware vervollständigt werden.

#### 3.2.4 Fermi-Paket

Ein weiteres zentrales Bauelement, das die Qualität eines Fermi-Choppers maßgeblich beeinflusst ist das sogenannte Fermi-Paket, dessen Funktionsprinzip bereits weiter oben beschrieben wurde. Ziel der Überlegungen war es zunächst ein Fermi-Paket zu konzipieren, das ohne die Verwendung von Aluminium als durchlässiger Schicht auskommt, da dieses einen hohen Anteil an Vorwärtsstreuung erzeugt, der bei Kleinwinkeluntersuchungen, wie sie am Flugzeitspektrometer BRISP vorgenommen werden sollen, vermieden werden sollte. Die Idee bestand zunächst darin, solche Pakete aus Gadolinium beschichteten Silizium-Einkristallen herzustellen. Es zeigte sich aber, dass es nicht möglich war, derartige Kollimatoren herzustellen, die auch bei Rotationsfrequenzen von ca. 20.000 Umdrehungen pro Minute noch hinreichende mechanische Stabilität aufwiesen. Darüber hinaus waren die Kollimationseigenschaften stark von der Rotationsfrequenz abhängig, was darauf schließen ließ, dass sich die Pakete bereits bei relativ niedrigen Frequenzen enorm verformten. Da man wegen der raschen Fort-

schritte beim Aufbau der Restkomponenten unter Zeitdruck stand und die Entwicklung des Gesamtsystems nicht behindern wollte, wurde gegen Ende 2010 beschlossen, den Rotor zunächst mit einem konventionelleren Fermipaket auszustatten, das aus Bor-beschichteten Al-Scheiben bestand. Dabei wurden dünne Aluminiumscheiben mit einer Mischung aus Borcarbit und Klebstoff vermischt und die Scheiben damit zusammengeklebt. Die Scheiben wurden dann über eine gewisse Zeitdauer gepresst und schließlich in einen Rahmen eingebracht, mit dem sie im Chopper-Rotor befestigt werden könnten. Abbildung 3.11 zeigt das konventionelle Fermipaket, das aktuell in dem neuen Chopper verbaut ist.

#### 3.2.5 Fertigstellung des neuen Fermi-Chopper Systems

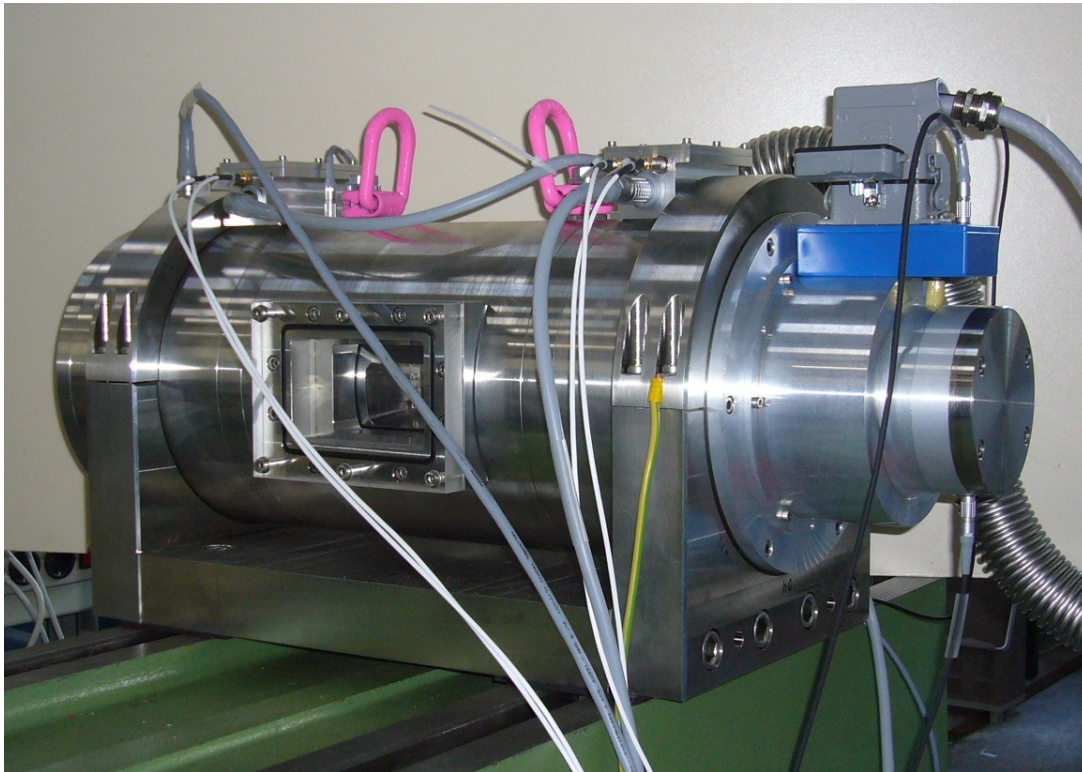
Bis März 2011 wurde das magnetische Lagersystem, das hochpräzise Antriebssystem und die Steuer- und Regelungstechnik des Gesamtsystems fertig montiert. Es wurde ein große Zahl von Test auf dem eigens aufgebauten Teststand in Jülich durchgeführt. Dabei wurde auch die Stabilität des eingebauten Fermipakets untersucht, Laufversuche in der Notlagerung durchgeführt und das Laufverhalten bei Maximaldrehzahlen von bis zu 25.000 rpm überprüft. Darüber hinaus wurde auch das Steuerprogramm optimiert. Insgesamt verliefen die Tests sehr erfolgreich. Es konnte gezeigt werden, dass das Magnetlager- und Antriebssystem aus Jülich den Betrieb des Choppers in einem Vakuum unterhalb von  $10^{-1}$  mbar bei einer maximalen Rotationsfrequenz von  $21.000 \text{ min}^{-1}$  mit einer Phasenstabilität (Wiederholgenauigkeit je Umdrehung) besser als  $0,05^\circ$  ermöglicht, was letztlich genau den von uns ursprünglich gewünschten Anforderungen entsprach. Im Juni 2011 erfolgte der Transport der gesamten Choppereinheit nach Grenoble und am 20. Juni wurde der Chopper (Abb. 3.12) in das Flugzeitspektrometer BRISP eingebaut.

Das Kleinwinkel-Flugzeitspektrometer BRISP verfügt nun über einen modernen Fermi-Chopper, der sich auf dem aktuellen Stand der Technik befindet und über eine moderne, stabile und auch langfristig funktionierende Steuer- und Regelelektronik verfügt. Der Chopper kann mit sehr hoher Präzision bei den gewünschten hohen Rotationsfrequenzen arbeiten, so dass nun die maximale, vom Monochromator her bestimmte Energieauflösung erreicht werden kann. Die Größe des Neutronenfensters am Rotor ist nun sehr viel besser an die Strahlgeometrie des Instruments angepasst. Allerdings muss angemerkt werden, dass es bisher nicht gelungen ist, ein geeignetes Fermipaket zu entwickeln und zu bauen, das einerseits den gestellten Forderungen nach minimaler Vorwärtsstreuung und andererseits nach hinreichender mechanischer Stabilität bei hohen Rotationsfrequenzen gerecht wird. Aus diesem Grund wurde - wie bereits oben beschrieben - wieder auf die konventionelle Kollimatorkonstruktion aus Aluminium zurückgegriffen. Das Problem eines erhöhten Untergrunds durch Vorwärtsstreuung konnte damit zunächst nicht gelöst werden.

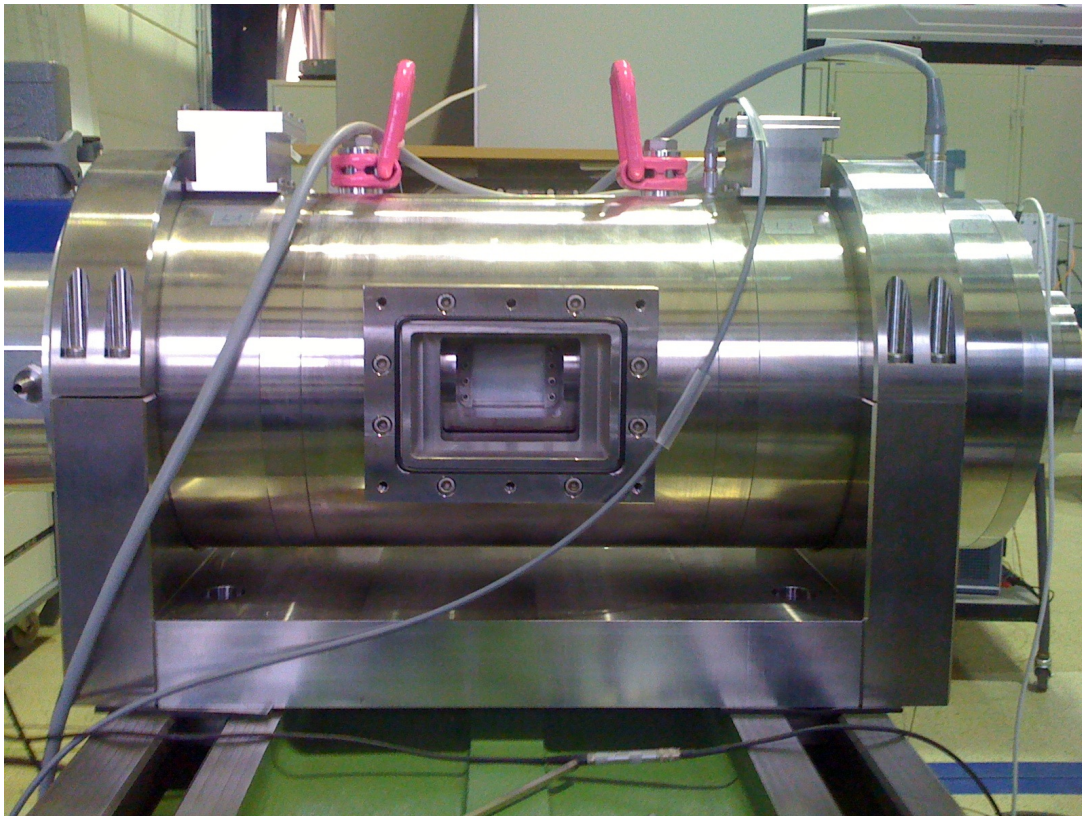
Erste Testmessungen mit dem neuen Fermi-Chopper-System zeigten eine Erhöhung der Intensität um ca. 30%. Jedoch wurde der neue Fermi-Chopper aufgrund eines breiten Untergrundes in den gemessenen Spektren wieder deinstalliert. Seitdem wird wegen des laufenden Nutzerbetriebes das alte Fermi-Chopper-System weiterbetrieben.



### 3.2 Planung und Bau des neuen Fermi-Choppers am Brillouin-Spektrometer BRISP



(a)



(b)

Zusätzlich wurden in den letzten zwei Jahren Tests mit Neutronen an dem neuen Fermi-Chopper durchgeführt. Es existieren nun Lösungsansätze, die einen Betrieb des neuen Chopper-Systems nach dem langen Reaktorstopp von Sommer 2013 bis Sommer 2014 ermöglichen.

## 3.3 Streuprobe und Probenumgebung

Ziel bei der Auswahl und Dimensionierung der Streuprobe stellt immer die Aufnahme eines möglichst fehlerfreien Streugesetzes bei gleichzeitig möglichst geringer Messzeit dar. Eine Minimierung der Messdauer wird durch volumenreiche bzw. streustarke Proben erreicht. Dementgegen steht jedoch der Wunsch, den Anteil parasitärer Streubeiträge zu minimieren. Hierzu zählen neben dem Streubeitrag der Probenumgebung auch die von der Probe ausgehenden Mehrfachstreuungsprozesse. Letztere werden jedoch durch stark streuende bzw. volumenreiche Proben begünstigt. Ein akzeptabler Kompromiss wird durch sogenannte 10%-Streuer erreicht, sprich mit Proben, die eine Transmission von ca. 90% aufweisen. Für zylindrische Proben mit dem Radius  $r$ , wie sie in dieser Arbeit verwendet wurden, kann der Wert der Transmission nach SEARS<sup>[49]</sup> wie folgt abgeschätzt werden:

$$T = 1 - \frac{\pi}{2} (\Sigma r) + \frac{4}{3} (\Sigma r)^2 - \frac{\pi}{4} (\Sigma r)^3 + \dots \quad (3.12)$$

Bei  $\Sigma$  handelt es sich um den makroskopischen Wirkungsquerschnitt. Dieser berechnet sich über

$$\Sigma = \rho_n (\sigma_{scat} + \sigma_{abs}), \quad (3.13)$$

mit

$$\sigma_{scat} = \sigma_{coh} + \sigma_{inc}. \quad (3.14)$$

Hierin stehen  $\rho_n$  für die Teilchenzahldichte,  $\sigma_{abs}$  für den Absorptions- und  $\sigma_{scat}$  für den Streuquerschnitt. Letzterer setzt sich, wie aus Gleichung 3.14 ersichtlich, additiv aus dem kohärenten und inkohärenten Streubeitrag zusammen. Die Berechnung der Transmission in Abhängigkeit vom Probendurchmesser  $d$  mit Hilfe der in Tabelle 3.2 gegebenen Werte ergibt einen Wert von  $T = 90\%$  für  $d \approx 18$  mm. Der in dieser Arbeit verwendete Probendurchmesser wurde jedoch auf 15.6 mm festgelegt, da die verwendeten Ausgangsmaterialien (Molybdän-Rundstab) nicht in beliebigen Durchmessern zur Verfügung stehen. Die sich hieraus ergebene Transmission wurde auf einen Wert von 91.4% bestimmt.

Die Messzelle wurde aus vakuumerschmolzenen Molybdän hergestellt. Dieses Material bietet, abgesehen von der nötigen chemischen Resistenz gegen Alkalimetallschmelzen eine hinreichend hohe thermische Belastbarkeit bei guter mechanischer Bearbeitbarkeit. Leider weist Molybdän einen deutlichen Streu- sowie Absorptionsquerschnitt auf (vgl. Tab. 3.2). Letzterer ist jedoch im Vergleich zu anderen in Frage kommenden Hochtemperaturmaterialien wie z.B. Tantal, Rhenium oder Wolfram deutlich günstiger (vgl. hierzu auch PILGRIM<sup>[7]</sup>). Nichtsdestotrotz muss die Zellwandung zur Mini-

Tabelle 3.2: Übersicht Streuquerschnitt der verwendeten Materialien<sup>[50]</sup>.

Material	$\sigma_{coh}$ b	$\sigma_{inc}$ b	$\sigma_{abs}$ b
Rubidium	6.32	0.5	0.38
Aluminium	1.495	0.008	0.231
Molybdän	5.67	0.04	2.48
Vanadium	0.02	5.08	5.08

mierung des schwer zu korrigierenden Untergrundes sehr dünn gehalten werden. Die dünne Zellwandung (200  $\mu\text{m}$ ) impliziert aber, vor allem bei hohen Temperaturen, eine starke Anfälligkeit auf Druckunterschiede. Die Lösung dieser Problematik liegt in der Verwendung einer offenen Messzelle, wie sie schematisch in Abb. 3.13 dargestellt ist. Sie besteht aus einem aus Molybdän gefertigten einseitig geschlossenen Zylinder. Dieser wurde aus vier Einzelteilen (Deckel inkl. Aussparung für Thermoelement (TE2), dünnwandiger Hohlzylinder, Bodenteil inkl. Bohrung für Thermoelement (TE1) und Zellenschaft (SCH)) mittels Elektronenstrahl-Schweißen zusammengefügt. Hier bietet vor allem der Zellenschaft eine Neuerung zu den in der Vergangenheit verwendeten Zellen<sup>[7]</sup>. Er wurde aus einem Stück gefertigt und verhindert eine zusätzliche Schwachstelle beim Zusammenbau der Messanordnung am Spektrometer. Der besagte Hohlzylinder wird im Vorfeld des Experiments in einer Handschuh-Box über eine Glasspritze mit flüssigem Rubidium gefüllt und dichtend (s. Abb. 3.13) mit einem Vorratsgefäß (VG) verbunden. Hierbei befindet sich im Vorratsgefäß gerade soviel Rubidium, dass das Schaftende des Hohlzylinders dort eintaucht und somit während des Experiments zu keiner Zeit Argongas ins Innere der Zelle gelangen kann. Weiterhin verfügt das Vorratsgefäß über eine Bohrung (B), welche den späteren Kontakt zum Druckmedium ermöglicht. Diese Bohrung wird nach dem Befüllen mit einer Niobschraube (nicht abgebildet) dichtend verschlossen und erst kurz vor Beginn des Experimentes im Argongegenstrom geöffnet. Zur Abdichtung des Schaft-Vorratsgefäß-Kontaktes wird ein Kupferkonus verwendet, der mithilfe einer Überwurfmutter (ÜM) zwischen Schaft und Vorratsgefäß angepresst wird.

Der schmale Zellenschaft mit seiner Bohrung (ID=1.5mm) verbindet das Vorratsgefäß mit der eigentlichen Messzelle. Er gewährleistet während der Hochtemperaturmessungen einen nur geringen Wärmetransport entlang des Temperaturgradienten zwischen Zelle und Vorratsgefäß, das während der gesamten Messung auf einer Temperatur knapp oberhalb des Schmelzpunktes von Rubidium gehalten wird.

Zur Messung der Proben temperatur werden zwei Thermoelemente vom Typ C (Wolfram-5%-Rhenium und Wolfram-26%-Rhenium) verwendet. Sie befinden sich direkt ober- bzw. unterhalb der Probe und sind über eine kleine Bohrung ins Zellenmaterial eingebettet; sie bieten somit eine sehr gute Temperaturkontrolle. Im Gegensatz zu früheren Arbeiten<sup>[7]</sup> werden Feindrahtthermoelemente der Firma Newport Electronics GmbH verwendet, die über eine schon zusammengeschmolzene kugelförmige Spitze verfügen

### 3 Experimentelles

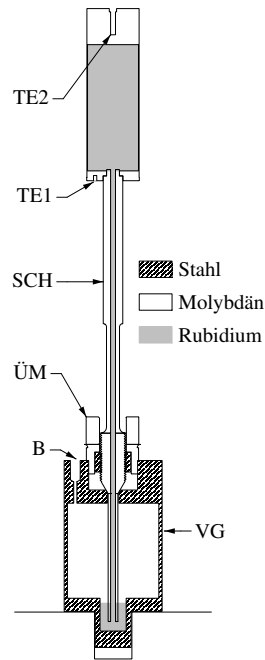


Abbildung 3.13: Schematische Darstellung der Messzelle.

und somit eine sehr genaue Temperaturmessung ermöglichen. Zusätzlich zeichnen sie sich durch eine längere Lebensdauer aus.

Bei der Hochdruck-Hochtemperatur-Probenumgebung wird ein innenbeheizter Autoklav (s. Abb. 3.14) verwendet. Dieser verwirklicht eine Trennung von mechanischer und thermischer Belastung auf die verwendeten Materialien. Dies ist nötig, da die maximale Zugspannung der meisten Behältermaterialien mit zunehmender Temperatur stark abnimmt<sup>[7]</sup>. Hierbei befindet sich die schmale Hochtemperaturzone innerhalb eines breiten mit Edelgas gefüllten Druckbehälters, der über ein Kühlsystem auf Raumtemperatur gehalten wird. Um dies zu gewährleisten, benötigt man neben einem leistungsfähigen Kühlsystem eine geeignete Entfernung zwischen Hochtemperaturzone und Druckbehälterinnenwand. Der Innendurchmesser wird auf 80 mm festgelegt, da er einen guten Kompromiss darstellt zwischen maximalem Arbeitsdruck, welcher eine Funktion des Quotienten aus Innen- und Aussendurchmesser des Druckbehälters ist, und Neutronentransparenz, die abgesehen von den Streueigenschaften des Behältermaterials gleichzeitig direkt von der Wandstärke abhängt. Als Material für den Druckbehälter wurde aufgrund des geringen Streu- und Absorptionsquerschnittes Aluminium gewählt. So erhält man für den Druckbehälter eine Transmission von 90% (vgl. PILGRIM<sup>[7]</sup>).

Da der Fokus dieser Arbeit vor allem auf inelastische Kleinwinkelexperimente liegt, musste die Kleinwinkelstreuung der Probenumgebung minimiert werden. Es ist bekannt, dass Aluminium trotz des kleinen Streuquerschnittes als Material für Kleinwin-



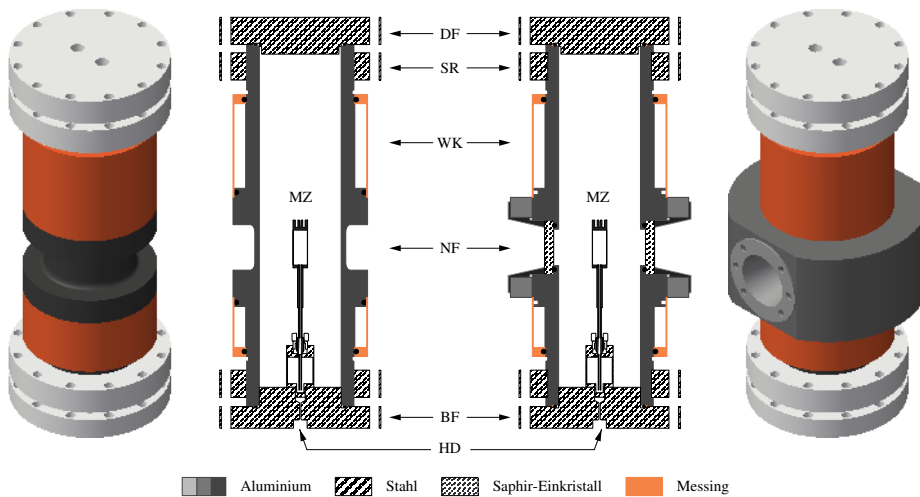


Abbildung 3.14: Vergleichende Darstellung des WANS- und SANS-Autoklavs.

kelstreuung nur bedingt geeignet ist, da Aluminium einen großen Anteil an Vorwärtss- streuung liefert. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Kleinwinkelautoklav ent- wickelt, der hinsichtlich der Probendimensionen an die schon vorhandenen Heizungs- systeme angepasst ist und dessen Neutronenfenster bezüglich Material und Dimen- sionierung auf die Gegebenheiten am BRISP-Spektrometer zugeschnitten sind. Eine vergleichende Darstellung ist in Abbildung 3.14 gezeigt. Hierbei wird das Neutronen- fenster (NF) aus Aluminium durch zwei gegenüberliegende polierte Saphir-Einkristall- Fenster ersetzt. Diese werden mittels O-Ring am Autoklaven abgedichtet. Um eine ausreichende Eindringtiefe der Schrauben des Fensterhalters zu garantieren, die den auszuhaltenden Drücken genügt, wird ein zusätzlicher Druckmantel im Bereich der Fenster angebracht.

Ober- und unterhalb der Neutronenfenster befindet sich in beiden Fällen die Was- serkühlung (WK), welche für eine ausreichende Kühlung des Druckbehälters während der Hochtemperatur-Messungen sorgt. Im Falle des SANS-Autoklavs wird der Bereich um die Fenster zusätzlich gekühlt. Am oberen und unteren Ende ist der Autoklav mit je einem Stahlflansch verschlossen, der über eine Verschraubung mit dem Stahlring (SR) an den Autoklaven dichtend angepresst wird. Im oberen Flansch (DF) befinden sich die Stromdurchführungen für die Hauptheizungen, während der Bodenflansch (BF) die Durchführungen für vier Thermoelemente sowie für die Vorrats- und Schafthei- zung trägt. Zusätzlich verfügt der untere Flansch über den Anschluss an das externe Hochdrucksystem (HD).

Das Heizungssystem (Abb. 3.15) besteht aus Haupt- (HH), Schaft- (SH) und Vorrats- heizung (VH). Zur Peripherie gehören außerdem die Strahlungsschilde (HS), Füllkörper (FK, PY) sowie die Isolierung der Hauptheizungsfolien untereinander und gegen die Messzelle.

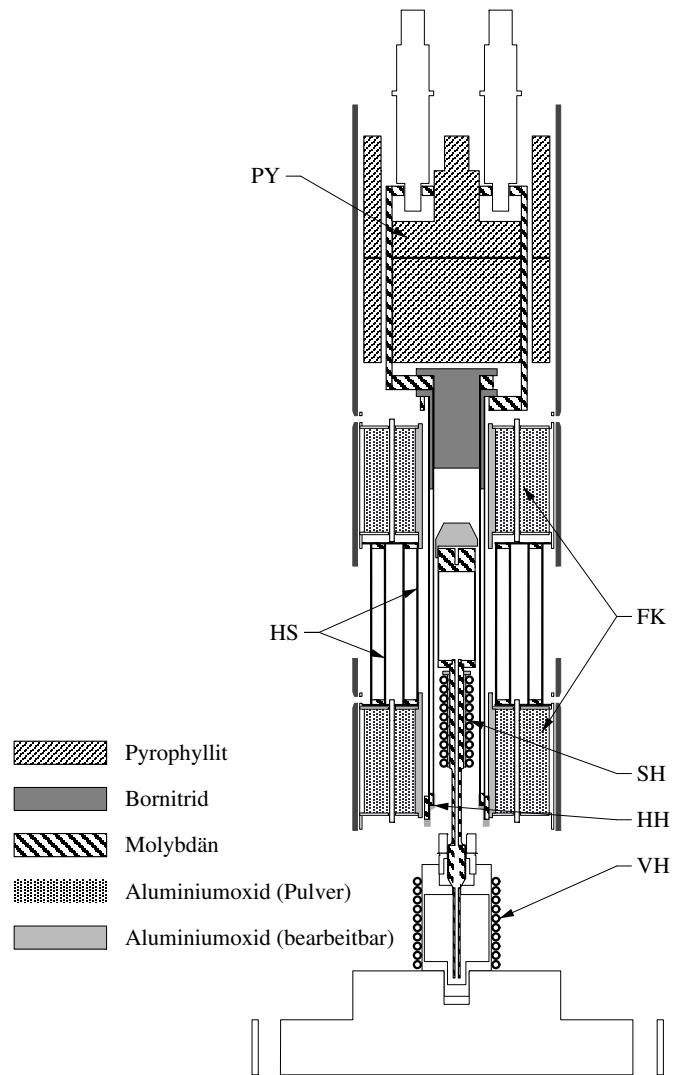
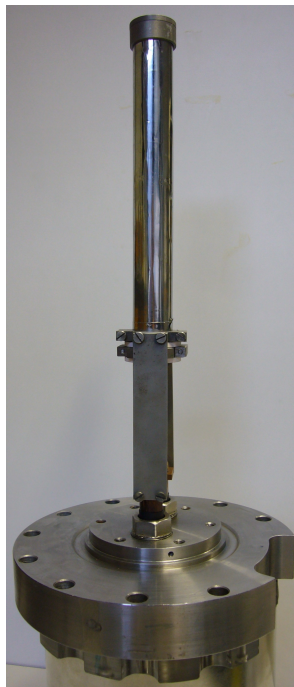


Abbildung 3.15: Schematische Darstellung des Heizungssystems.

Die Hauptheizung bildet den Kern des Heizungssystems und ist über die Stromanschlüsse fest mit dem Deckelflansch verbunden. Sie ist umgeben von einer Aluminium-Röhre (vgl. Abb. 3.15 und 3.16 (b)), welche als Haltevorrichtung für die Füllkörper (FK, PY) sowie die Hitzeschilde (HS) dient. Die Röhre ist ebenfalls am Deckelflansch fest verschraubt. Die Folienheizungen bestehen aus zwei konzentrisch angeordneten 50 µm-dicken Molybdänfolien, die an ihrem unteren Ende durch einen Anpresskonstruktion leitend mit einander verbunden sind (vgl. 3.17). Diese bietet ebenso wie die zuvor erwähnte Änderung des Zellenschaufes und Verwendung neuartiger Thermoelemente eine wichtige Weiterentwicklung. Sie erhöht die Lebensdauer der Folienheizung um ein Vielfaches, da die Kontaktierung der Heizfolien in der Vergangenheit über Schweißpunkte erfolgte, was selbst bei einer großen Anzahl dicht aneinander gereihter Punkte, aufgrund der kleinen Kontaktflächen hohe Übergangswiderstände zur Folge hatte, aufgrund dessen diese Folienheizungen nach ca. 12-18 Stunden abgebrannt waren.<sup>[7]</sup> Die in dieser Arbeit entwickelte Kontaktierung der Molybdänfolien erfolgte über Anpressringe, welche sich sehr leicht anbringen lassen und über eine große Kontaktfläche verfügen. Die Verwendung der konzentrisch angeordneten, doppelten Heizungsfolie hat - neben der Hitzeschildfunktion der äußeren Folie - die einseitige Zu- und Ableitung des Heizstromes zum Vorteil. Diese ermöglicht auch, dass die Hauptheizung getrennt von den anderen Heizungen am Deckelflansch angeschlossen werden konnte, während weitere Heizelemente der Probenzelle am Bodenflansch kontaktiert werden. Dies erleichtert den Aufbau der Probenumgebung erheblich. Zusätzlich zu der äußeren Heizfolie sind weitere vier Mo-Folien als Strahlungsschilde um den Probenzylinder angeordnet. Sie dienen der Unterdrückung des Wärmetransports durch Strahlungswärme von der Zelle weg. Hierbei wird sowohl eine unnötige Aufheizung der Autoklavenwand vermieden, als auch eine homogenere Temperaturverteilung der Hochtemperaturzone begünstigt. Als Material werden 25 µm dicke Mo-Folien verwendet, um die Abschwächung der einfallenden Neutronenstrahlintensität zu minimieren.

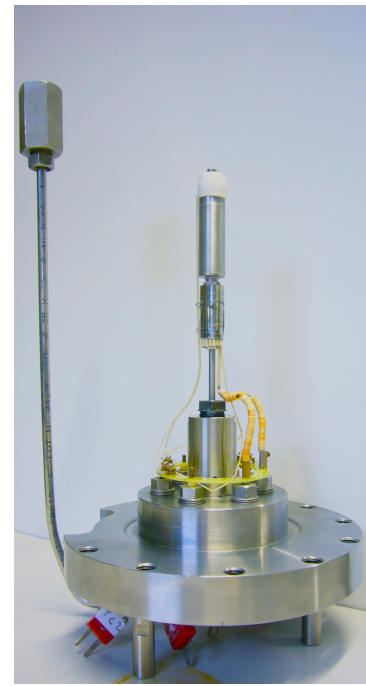
Bei der Verwendung von Gas als Druckmedium, wie es in diesem Hochdruck-Hochtemperatur-Aufbau der Fall ist, kann es aufgrund von Konvektion zu deutlichen Temperaturschwankungen kommen, da die Wärme ständig von der Hochtemperaturzone zu kälteren Bereichen des Autoklaven transportiert wird. Um dieses Phänomen zu minimieren wird das dem Druckmedium zur Verfügung stehende Volumen mit Hilfe verschiedener Füllkörper minimiert. Nahe der Hochtemperaturzone kommen mit Aluminiumoxidpulver gefüllte Stahlbehälter zum Einsatz, während in der kälteren Zone im Bereich der Hauptheizungsstromanschlüsse aus Pyrophyllit gefertigte massive Körper verwendet werden. Zur weiteren Stabilisierung der Temperatur im Hochtemperaturbereich, zur Unterstützung der Hauptheizung beim Anfahren hoher Temperaturen und zum Ausgleich von eventuell auftretenden Temperaturgradienten entlang der Probenlängsachse wird direkt unterhalb des Probenvolumens eine Widerstandsheizung aus 0.8 mm Molybdändraht um den Zellenschaft gelegt (Schaftheizung, SH). Sie ist wellenförmig gebogen und mit Korundröhrchen gegeneinander und gegen die Zelle isoliert. Die Regelung dieser Heizung erfolgt über ein Wolfram-Rhenium-Thermoelement vom Typ C. Den dritten Teil des Heizungssystems bildet die Vorratsheizung, die in der Art und Bauweise der Schaftheizung entspricht. Sie hält den Vorratsbehälter während



(a) Hauptheizung am Deckelflansch.



(b) Zusammenbau Haupt-  
heizungssystem am Deckel-  
flansch.



(c) Zusammenbau Zelle am Bodenflansch.

Abbildung 3.16: Zusammenbau von Boden- und Deckelflansch.

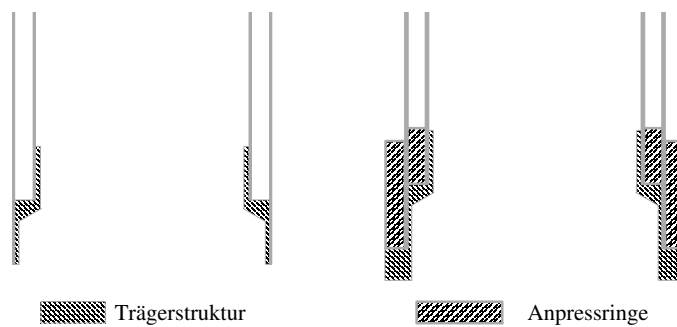


Abbildung 3.17: Vergleichende Darstellung der Kontaktstelle der verwendeten Folienheizungen früher<sup>[7]</sup> (links) und in dieser Arbeit (rechts).

des kompletten Experimentes auf 60°C und stellt somit sicher, dass das komplette Rubidium als Schmelze vorliegt, was vor allem für den Druckausgleich wichtig ist. Zur Temperaturmessung und -regelung wurde auch hier ein Thermoelement vom Typ C verwendet, welches zwischen Vorratsheizung und Außenwandung des Vorratsbehälters befestigt wird.

Die Heizleistung der einzelnen Öfen wird mit Proportionalreglern mit integraler und differentialer Steuerung (PID) geregelt. Die einzustellenden Parameter wurden über ein Computerinterface an die Regler weitergegeben und während der kompletten Experimentdauer protokolliert, um jegliche Veränderung der benötigten Heizleistungen überprüfen zu können, da diese Rückschlüsse auf die Lebensdauer der Heizungen zulassen.

## 3.4 Durchführung des Experimentes

Zur erfolgreichen Durchführung eines Neutronenstreuexperimentes, welches als Ziel die Absolutbestimmung des Streugesetzes  $S(Q, \omega)$  der betrachteten Probe hat, sind neben dem erfolgreichen Aufbau und der exakten Justierung der Probenumgebung sowie der eigentlichen Probenmessung eine Reihe anderer Messungen erforderlich.

### 3.4.1 Aufbau und Justierung der Probenumgebung

Die gefüllten und mit Zusatzheizungen sowie den entsprechenden Thermoelementen versehenen Zellen werden, wie in Abb. 3.16 (c) dargestellt, vor Experimentstart auf dem Bodenflansch montiert; nach Funktionskontrolle aller Bauteile wird der Autoklav über die Zelle auf den Flansch aufgesetzt und dichtend verschraubt. Dieser Teilaufbau wird so an der dem Spektrometer angepassten, höhenverstellbaren Zentriervorrichtung befestigt, dass nach Einlassen des Messaufbaus in die Probenkammer des Spektrometers das Zentrum des Neutronenstrahl die Zelle mittig erfasst. Bevor dies jedoch geschehen kann, muss die Hauptheizung gemäß Abb. 3.15 und 3.16 zusammengesetzt, am Deckelflansch verschraubt und nach Öffnen der Niobschraube am Vorratsgefäß im Argongegenstrom vorsichtig über die Zelle gestülpt werden.

Die Justierung unterscheidet sich für die verschiedenen Spektrometer. Während bei den Experimenten am IN4-Spektrometer zur Justierung nur auf die vorhandenen Höhenmessungen zurückgegriffen wurde, wurde am BRISP-Spektrometer die Position der Probe mit einem auf den Detektor geworfenen Schatten eines sich an Probenposition befindlichen Cadmiumstabes optimiert. Die Vorgehensweise wird hierbei vor allem durch die Platzverhältnisse der Probenkammer des Spektrometers bestimmt.

### 3.4.2 Vanadiummessung

Da Vanadium ein fast vollkommen inkohärenter Streuer mit bekanntem Streuquerschnitt ist, liefert er in einem Streuexperiment ein gleichmäßiges Streugesetz. Dementsprechend kann hieraus unter Berücksichtigung des Debye-Waller-Faktors (vgl. Abschnitt 4.2.4) die relative Empfindlichkeit der Detektoren untereinander bestimmt

### 3 Experimentelles

werden. Denn obwohl alle Detektoren von der gleichen Bauart sind, ist nicht zu erwarten, dass alle auch identische Nachweiswahrscheinlichkeit besitzen. Desweiteren kann aufgrund der Annahme, einen rein elastischen Streuer vorliegen zu haben, die instrumentelle Auflösung der einzelnen Spektren bestimmt werden.

Die Vanadiumprobe bestand aus einer zusammengerollten Folie, welche die gleiche Geometrie aufwies, wie der bestrahlte Teil der Messzelle. Durch die Verwendung dieser Spirale konnte eine Eichprobe erhalten werden, die bezüglich der Streustärke in derselben Größenordnung lag wie die verwendete Probe. Bei ihrer Herstellung wurde auf eine homogene Wicklung geachtet. Dabie wurden schmale Cadmiumfolien als Spacer verwendet, welche vor der Messung entfernt werden mussten.

#### 3.4.3 Cadmiummessung

Die Cadmiummessung dient zur Detektion der Untergrundstrahlung, die nicht direkt durch die Probenposition geht. Hierzu wird ein Cadmiumstab in eine Dummyzelle eingelassen. Diese Zelle wird ebenso wie die Probenzelle im Autoklaven montiert und im Spektrometer platziert. In Abhängigkeit vom Spektrometer kann diese Messung auch zur zusätzlichen Justage verwendet werden. Die Cadmiummessung sollte ungefähr der Dauer der Probenmessung entsprechen, da sie aufgrund der niedrigen Zählrate einen hohen experimentellen Fehler aufweist. Sie stellt keine obligatorische Messung dar, kann aber im Zuge der Auswertung der Daten, vor allem beim Abtrennen der parasitären Streubeiträge, von Nutzen sein.

#### 3.4.4 Messung der Leerzelle

Die Leerzellenmessung hat den gleichen Stellenwert wie die Probenmessung. Die verwendete und zuvor beschriebene Probenumgebung trägt einen erheblichen Beitrag zur detektierten Gesamtintensität der Probenmessung bei. Die Probenmessung kann dementsprechend nicht ausgewertet werden, wenn die Leerzellenmessung fehlt. Für Letztere wird eine Leerzelle im Hochtemperatur-Hochdruck-Ofen installiert und vor den Probenmessungen bei allen später durchzuführenden Druck-Temperatur-Bedingungen gemessen. Hierbei wird davon ausgegangen, dass sich der Streubeitrag der Probenumgebung mit der Temperatur verändert. Der Grund, die Leerzellenmessung vor der eigentlichen Probenmessung durchzuführen, liegt darin, dass die Hochtemperatur-Hochdruck-Apparatur bei der Probenmessung durch Bruch der tatsächlichen Probenzelle und auslaufendem Alkalimetall beschädigt bzw. stark zu verunreinigt werden könnte. Dies würde eine Weiterführung des Experimentes in aller Regel nur schwer möglich machen, da eine Reinigung des Autoklaven vom Rubidium am Instrument nur schwer durchzuführen ist.

#### 3.4.5 Probenmessung

Die Probenmessungen bilden in aller Regel den Abschluss des Experimentes. In Tabelle 3.3 und 3.4 sind die Werte der eingestellten Druck- ( $p_{exp}$ ) und Temperaturpa-

Tabelle 3.3: Übersicht der durchgeführten Messungen an BRISP.

$T_{exp}$	Strahl zeit	$\rho_{exp}$	$\rho_n$	$\Sigma_{scat}$	$\Sigma_{abs}$
K	h	$\text{g cm}^{-3}$	$10^{21}\text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^{-1}$	$\text{cm}^{-1}$
323	141	1,4757	10,398	0,0707	0,0040
400	72,5	1,4445	10,178	0,0692	0,0039
473	204	1,4188	9,9966	0,0680	0,0038
600	72,5	1,3611	9,5905	0,0652	0,0036

Tabelle 3.4: Übersicht der durchgeführten Messungen am IN4.

$T_{exp}$	$p_{exp}$	Strahl zeit	$\rho_{exp}$	$\rho_n$	$\Sigma_{scat}$	$\Sigma_{abs}$
K	bar	h	$\text{g cm}^{-3}$	$10^{21}\text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^{-1}$	$\text{cm}^{-1}$
333	vac.	20	1,4726	10,285	0,0699	0,0039
773	6,0	20,5	1,2822	9,0345	0,0614	0,0034
1073	6,7	20	1,1508	8,1083	0,0551	0,0031
1273	15,6	20	1,0558	7,4391	0,0506	0,0028
1473	31,5	19,5	0,9483	6,6820	0,0454	0,0025
1673	63,1	9	0,8275	5,8305	0,0396	0,0022

parameter ( $T_{exp}$ ) der durchgeführten Experiment am IN4- und BRISP-Spektrometer durchgeführt. Letztere wurden nicht mit der zuvor beschriebenen Hochdruck-Hochtemperatur-Apparatur durchgeführt. Dies liegt vor allem an den langen Messzeiten des BRISP-Spektrometers, die eine sinnvolle Durchführung eines solch aufwendigen Experimentes nur schwer rechtfertigen. Hier wurden geschlossene Aluminiumcontainer verwendet, welche in einem Standard-ILL-Ofen auf die gewünschten Temperaturen gebracht wurden.

Tabelle 3.3 und 3.4 enthalten weiterhin die Sättigungsdampfdrücke ( $p_{sat}$ ) sowie -dichten ( $\rho_{sat}$ ) und die aus den zugehörigen Kompressibilitäten ( $\kappa$ ) zu berechnenden tatsächlichen Dichten ( $\rho_{exp}$ ) und Teilchenzahldichten ( $\rho_N$ ). Hieraus lassen sich desweiteren die angegebenen makroskopischen Streu- ( $\Sigma_{scat}$ ) und Absorptionquerschnitte ( $\Sigma_{abs}$ ) berechnen. Letztere sind für die Auswertung der Daten (vgl. Kapitel 4) von Bedeutung.

## 4 Datenreduktion und Auswertung der Messdaten

Während in Kapitel 2 die Grundlagen zum Verständnis des Zusammenhangs zwischen der Theorie der Flüssigkeiten und dem statischen bzw. dynamischen Strukturfaktor geschaffen wurden, beschäftigte sich der erste Teil von Kapitel 3 mit den instrumentellen Techniken zur Messung des entsprechenden Strukturfaktors. Die detaillierte Beschreibung der einzelnen Auswerteschritte vom Rohspektrum bis zum Erhalt des gesuchten dynamischen Strukturfaktors mit Hilfe der in Abschnitt 3.4 aufgelisteten Messungen soll das folgende Kapitel vermitteln und liefert somit den letzten Baustein zur Interpretation der gemessenen Spektren. Bevor jedoch in Kapitel 4.2 die einzelnen Auswerteschritte mit Hilfe des Flussdiagramms aus Abb. 4.1 beschrieben werden und danach in den Abschnitten 4.2.1 bis 4.3 die wichtigsten Einzelschritte detailliert beschrieben werden, soll zunächst der Zusammenhang zwischen der experimentell bestimmten Intensität  $I(2\theta, \Delta E)$  und dem dynamischen Strukturfaktor  $S(Q, \omega)$  dargelegt werden.

### 4.1 Der doppelt differentielle Streuquerschnitt

Die in einen inelastischen Streuexperiment zu messende Größe ist der sogenannte doppelt differentielle Streuquerschnitt  $d^2\sigma/d\Omega dE$ . Hierbei handelt es sich um die von der betrachteten Probe ausgehende reine Streuintensität pro Raumwinkel  $d\Omega$  und Energieintervall  $dE$ . Sie ist lediglich über Streuproben-spezifischen Parameter mit dem dynamischen Strukturfaktor verknüpft (vgl. Higgins und Benoit<sup>[38]</sup>)

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{N}{\hbar} \cdot \frac{\sigma_{scat}}{4\pi} \cdot \frac{k_f}{k_i} \cdot S(Q, \omega). \quad (4.1)$$

Bei diesen probenspezifischen Parameter in Gleichung 4.1 handelt es sich um die Zahl der bestrahlten Teilchen  $N$  und den Streuquerschnitt  $\sigma_{scat}$ . Während der zusätzliche Quotient  $k_f/k_i$  die Abhängigkeit der Zahl der pro Zeiteinheit auf den Detektor treffenden Neutronen von ihrer Geschwindigkeit berücksichtigt, hat der Divisor  $\hbar$  seinen Ursprung in der Transformation von Energie in Kreisfrequenz (vgl. Gl. 3.5). Aufgrund der beiden Anteile am Streuquerschnitt  $\sigma_{scat}$  nach Gleichung 3.14 lassen sich sowohl der doppelt differentielle Streuquerschnitt als auch der dynamische Strukturfaktor in einen kohärenten

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{coh} = N \cdot \frac{\sigma_{coh}}{4\pi} \cdot \frac{k_f}{k_i} \cdot S_{coh}(Q, \omega) \quad (4.2)$$



und inkohärenten Anteil

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{inc} = N \cdot \frac{\sigma_{inc}}{4\pi} \cdot \frac{k_f}{k_i} \cdot S_{inc}(Q, \omega) \quad (4.3)$$

aufteilen. Hierbei erfasst der inkohärente Strukturfaktor das Einteilchenverhalten, während der kohärente das kollektive Verhalten der Flüssigkeitsteilchen repräsentiert (vgl. Kapitel 2.1). Für Rubidium ist der kohärente Anteil am Streuquerschnitt um einen Faktor 13 größer als der inkohärente (vgl. Tab. 3.2), sodass das erhaltene Streugesetz als rein kohärent angesehen werden kann.

Die in einem inelastischen Streuexperiment detektierte Intensität entspricht jedoch nicht direkt dem soeben eingeführten doppelt differentiellen Streuquerschnitt. Sie beinhaltet nämlich abgesehen von diesem auch eine Vielzahl sogenannter parasitärer Streubeiträge  $I_{par}$ , welche sich aufgrund der Probenumgebung  $I_{env}$ , einer eventuellen Strahlungsuntergrundintensität  $I_{back}$  oder aber Intensitäten aufgrund von Mehrfachstreuung  $I_{mul}$  in der Probe ergeben. Nach Berücksichtigung all dieser zusätzlich detektierten Intensitäten muss die reduzierte Intensität auf die bei der Messung vorherrschenden Bedingungen normiert werden. Dementsprechend lässt sich die experimentell erhaltene Intensität wie folgt ausdrücken:

$$I_{exp}(2\theta, \Delta E) = I_0 \cdot \Omega_0 \cdot \Delta E_0 \cdot \epsilon(2\theta, E) \cdot T \cdot \left[ \left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right) + I_{par}(2\theta, \Delta E) \right], \quad (4.4)$$

mit

$$I_{par} = I_{env} + I_{back} + I_{mul}. \quad (4.5)$$

Die in Gleichung 4.4 berücksichtigten Normierungen beziehen sich auf die Einfallintensität  $I_0$  der Neutronenstrahlung, den dem Detektor zugehörigen Raumwinkel  $\Omega_0$ , das abgedeckte Energieintervall  $\Delta E_0$ , die energie- und streuwinkelabhängige Nachweisschance der Detektoren  $\epsilon(2\theta, E)$  und die Transmission  $T$  der Probe. Gleichung 4.4 stellt somit den Zusammenhang zwischen experimenteller und theoretischer Streuintensität her und bildet somit die Grundlage für die im folgenden Abschnitt schrittweise erläuterten Reduktion der experimentellen Daten.

## 4.2 Datenreduktion

Das Ziel der Datenreduktion ist es, die experimentelle Streuintensität entsprechend der im vorherigen Abschnitt aufgestellten Gleichung 4.4 auf die reine Streuintensität zu reduzieren und in der Folge mit Hilfe der bekannten Probenparameter den dynamischen Strukturfaktor über Gleichung 4.2 zu berechnen. Die Basis dieser Rohdatenauswertung bildet das Programm **LAMP** (**L**arge **A**rray **M**anipulation **P**rogram)<sup>[51,52]</sup>, welches sich als Standardauswertewerkzeug am ILL etabliert hat. Es enthält eine Vielzahl an allgemeinen und instrumentspezifischen Makros, welche eine modularisierte Auswertung der großen Datenmengen ermöglichen. Zusätzlich bietet LAMP die Möglichkeit, Daten aus verschiedensten externen Quellen benutzerfreundlich zu importieren und

somit in die Auswertung zu implementieren. Die einzelnen Auswerteschritte sind zur besseren Verständlichkeit in einem Flussdiagramm in Abbildung 4.1 dargestellt. Hierbei symbolisieren die grau unterlegten Rechtecke LAMP-Module, wohingegen die elipsenförmigen Symbole für Daten bzw. Auswerteschritte stehen, welche sich auf externe Programme stützen. Diese Programme wurden unter Verwendung der Programmiersprache FORTRAN im Falle der Mehrfachstreu korrekturen und in allen anderen Fällen durch die Sprachen OriginC bzw. LabTalk der Firma OriginLab realisiert. Bei OriginC handelt es sich um eine auf C/C++ basierte und auf die Bedürfnisse von Origin zugeschnittene Programmiersprache. LabTalk hingegen bietet lediglich die Funktion einer Skriptsprache, welche das automatische Nacheinanderausführen einzelner in Origin integrierter Funktionen ermöglicht und somit das wiederholte Bearbeiten großer Datenmengen erheblich vereinfacht.

Der erste Auswerteschritt ist die Normierung der Einzelmessungen auf den einfallenden Neutronenfluss  $I_0$  mit Hilfe der zugehörigen Monitorintensitäten. Trägt man die so erhaltenen Intensitäten gegen die Detektornummer ( $Det\#$ ) und den Flugzeitkanal ( $ch$ ) auf erhält man Abbildung 4.2 (a). Darin sind die als defekt bekannten Detektoren als besonders helle bzw. dunkle horizontale Linien zu erkennen. Desweiteren fällt der un stetige obere Bereich auf, der seinen Ursprung darin hat, daß die Detektoren in dieser Darstellung noch nicht nach aufsteigenden Winkeln sortiert sind. Diese beiden Unzulänglichkeiten werden jedoch in der Folge korrigiert und die sich ergebenden Diagramme sind in Abb. 4.2 (b) und (c) dargestellt.

Im nächsten Schritt laut Abb. 4.1 erfolgt die Korrektur der energieabhängigen relativen Detektoreffizienz nach

$$I_{corr}(2\theta, E) = \frac{\epsilon(E)}{\epsilon(E_i)} \cdot I(2\theta, E). \quad (4.6)$$

Dabei steht  $\epsilon(E)$  für die absolute Detektorempfindlichkeit, die nach Rieutord<sup>[53]</sup> als empirischer Ausdruck mit

$$\epsilon(E) = 0.951 \cdot e^{\frac{-0.0887}{\sqrt{E}}} \left( 1 - e^{\frac{-5.597}{\sqrt{E}}} \right) \quad (4.7)$$

angegeben wird und hier Verwendung findet. Dieser berücksichtigt neben der Änderung des Absorptions- sowie des makroskopischen Wirkungsquerschnitts des Detektionsgases  $^3\text{He}$  mit der Energie auch den Radius der Detektorröhren.

Im Anschluss wird von jedem Winkelspektrum eine Untergrundintensität  $I_{back}$  abgezogen. Hierzu wird entweder die durch die Cadmiummessung erhaltene Intensität verwendet oder sie wird pro Winkelspektrum über die Intensitäten der letzten zehn bis fünfzig Flugzeitkanäle gemittelt. Die Bedeutung dieses Schrittes wird in Abschnitt 4.2.1 näher erläutert.

Anschließend erfolgt die Umrechnung von Flugzeit in Energie mit Hilfe von Gleichung 3.11, bevor die parasitären Streubeiträge der Mehrfachstreuung  $I_{mul}$  und der Probenumgebung inkl. Berücksichtigung der Absorptionsfaktoren von der Probenmessung abgezogen werden. Den letzten Schritt bildet die Absolutnormierung mit Hilfe

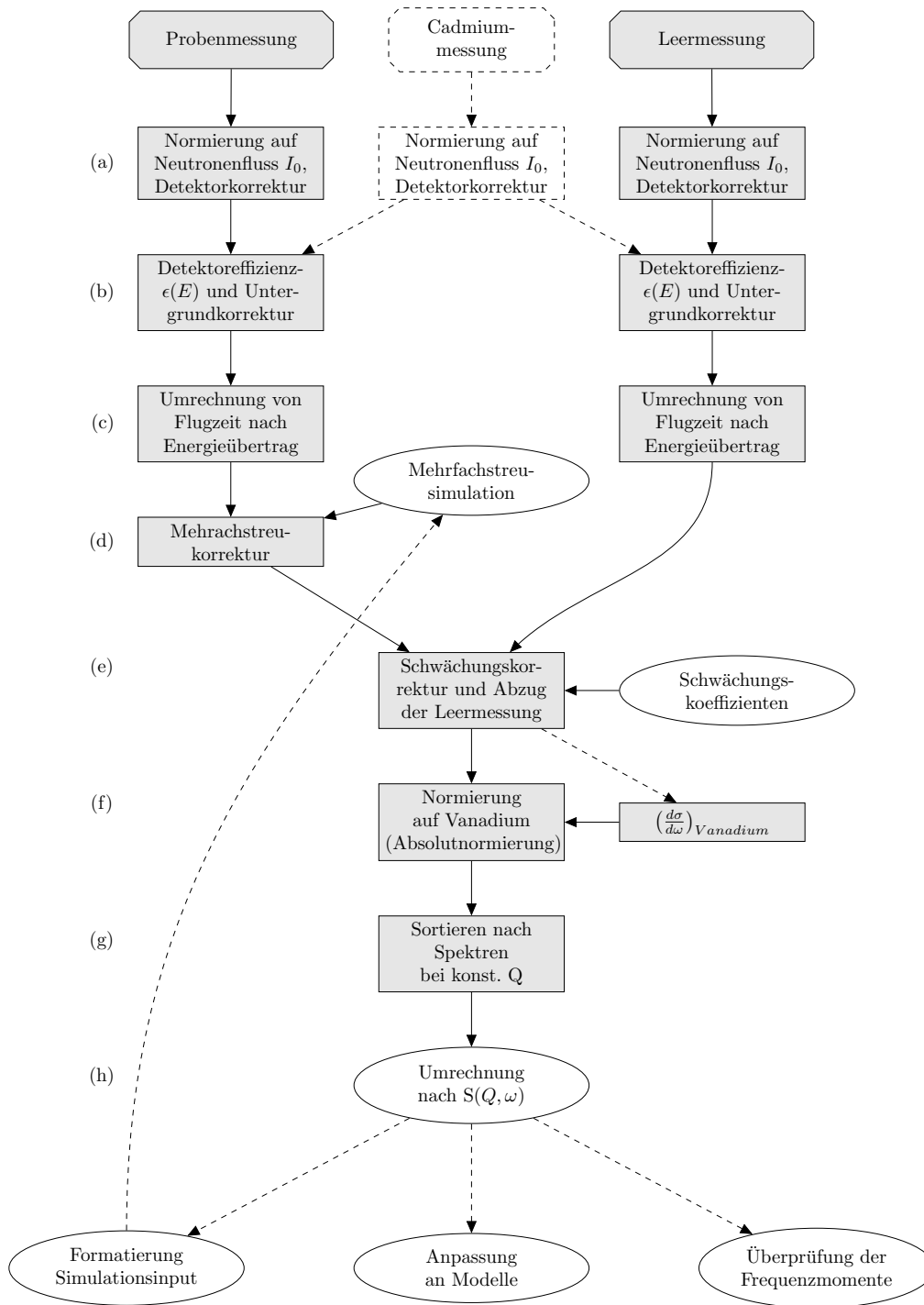


Abbildung 4.1: Übersicht der Auswerteschritte für die Rubidium- und Vanadiummessungen.

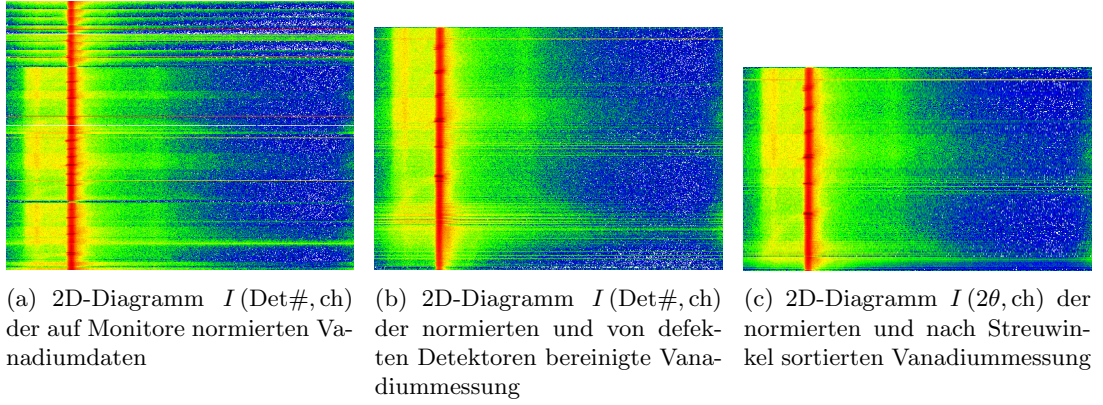


Abbildung 4.2: 2D-Plots zur Visualisierung des ersten Auswerteschritts nach Abb. 4.1 (a).

der Vanadiummessung und das Sortieren von Spektren konstanten Streuwinkels zu Spektren bei konstantem Streuvektor  $Q$ . Dies ist erforderlich, da die theoretischen Modelle zur Beschreibung der  $\omega$ -Abhängigkeit des Streugesetzes konstante  $Q$ -Werte voraussetzen. Hierbei ist nochmals zu bemerken, dass die bei konstantem Streuwinkel aufgezeichneten Spektren auf elipsenförmigen Bahnen in der  $Q$ - $\hbar\omega$ -Ebene stehen (vgl. Abschnitt 3.1 und Abb. 3.2 herein), wie in Abbildung 4.3 zu erkennen. Die in diesem Absatz aufgezählten Auswerteschritte der

- Umrechnung von Flugzeit in Energietransfer
- Mehrfachstreukorrektur
- Absorptionkorrektur
- Absolutnormierung

bieten aufgrund ihrer Komplexität und des Einflusses auf die Form der Spektren einen erhöhten Erläuterungsbedarf und werden deshalb in den folgenden Unterabschnitten nochmals aufgegriffen.

#### 4.2.1 Umwandlung von Flugzeit in Energie

Der doppelt differentielle Streuquerschnitt  $d^2\sigma/d\Omega dE$  wurde in Gleichung 4.1 als die in einem inelastischen Streuexperiment zu detektierende Streuintensität pro Raumwinkel  $d\Omega$  und Energieintervall  $dE$  allgemeingültig eingeführt. Jedoch wird in TOF-Experimenten die gemessene Intensität nicht direkt in Abhängigkeit konstanter Energieüberträge, sondern als Funktion der Flugzeit  $\tau$  detektiert. Dementsprechend ist die gemessene Intensität proportional zum doppelt differentielle Streuquerschnitt pro Flugzeit und lässt sich über die Einführung eines weiteren Differentialquotienten mit

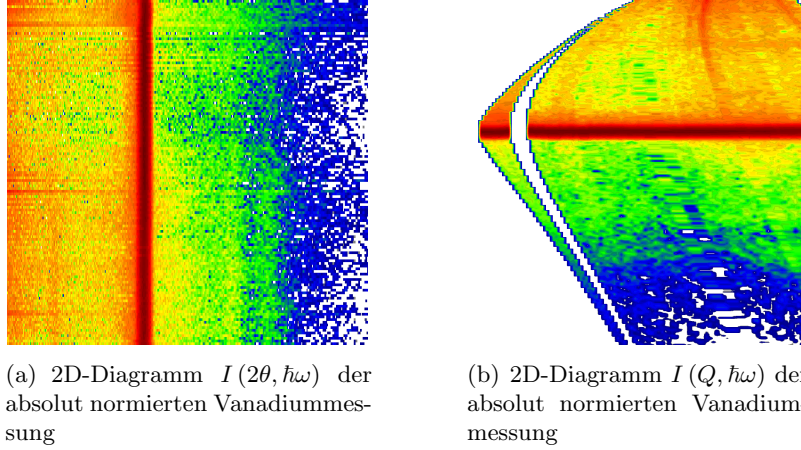


Abbildung 4.3: 2D-Plots zur Visualisierung des vorletzten Auswerteschritts nach Abb. 4.1 (g).

dem Ausdruck in Gleichung 4.1 in Verbindung bringen:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\tau} = \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \frac{dE}{d\tau}. \quad (4.8)$$

Mit Hilfe von Gleichung 3.10 lässt sich der zusätzliche Differentialquotient berechnen und es ergibt sich folgende Normierungsbedingung (vgl. Higgins und Benoit<sup>[38]</sup>):

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = -\frac{\tau^3}{m_n} \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\tau}. \quad (4.9)$$

Der  $\tau^3$ -Term der Normierungsbedingung in Gleichung 4.8 bedingt eine genaue Untergrundkorrektur, da jegliche nicht von der Probe ausgehende Intensität bei hohen Flugzeitkanälen durch die Umrechnung von Flugzeit in Energieübertrag einen großen Beitrag für große Energieüberträge ergibt, sowie das in Abbildung 4.4 dargestellt ist.

#### 4.2.2 Korrektur auf Mehrfachstreueffekte

Desweiteren wurde bei der Einführung des doppelt differentiellen Streuquerschnittes als reine Streuintensität angenommen, dass jedes Neutron vor seiner Detektion nur ein einziges Mal gestreut wurde und danach ungehindert in den Detektor gelangt ist. Von dieser Annahme der Einfachstreuung kann jedoch nur ausgegangen werden, wenn Streuexperimente an Proben mit einatomigen Schichtdicken durchgeführt werden. In realen INS-Experimenten ist dies jedoch nicht der Fall, sondern es wird versucht, wie in Abschnitt 3.3 bereits diskutiert, einen Kompromiss zwischen Streustärke und Mehrfachstreubeiträgen zu finden. Aus diesem Grund muss die experimentell ermittelte Streuintensität auf diese Beiträge korrigiert werden. Hierzu kann im ersten Schritt eine Abschätzung des prozentualen Anteils  $\Delta m$  der Mehrfachstreuung an der integralen

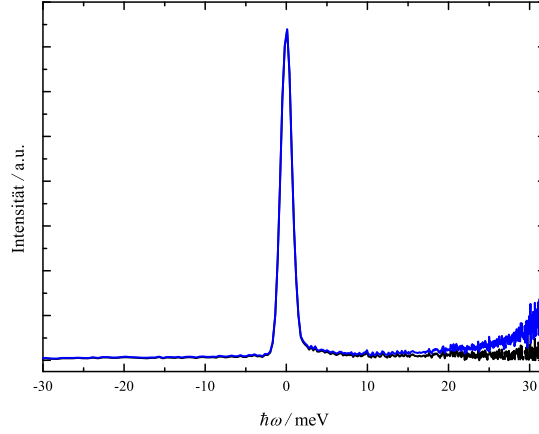


Abbildung 4.4: Einfluss des  $\tau^3$ -Terms am Beispiel von Vanadium nach Umrechnung von Flugzeit in Energieübertrag mit Hilfe des t2e-Makros mit (—) und ohne (—) Untergrundkorrektur.

Gesamtstreuintensität vorgenommen werden. Nach Sears<sup>[49]</sup> gilt dafür:

$$\Delta m = \frac{e^{2\delta} - 1}{2\delta} - 1 \quad (4.10)$$

mit

$$\delta = \delta^* \cdot \frac{\Sigma_{scat}}{\Sigma}. \quad (4.11)$$

Hierbei gibt  $\delta^*$  das Verhältnis von Einfach- zu Zweifachstreuung an, deren Werte in<sup>[49]</sup> für unterschiedliche Probengeometrien in Abhängigkeit der mit der Streustärke gewichteten Dicke/Radius ( $\Sigma r$ ) und Höhe ( $\Sigma d$ ) der bestrahlten Probe tabelliert sind. In Gleichung 4.11 stehen  $\Sigma_{scat}$  und  $\Sigma$  für den makroskopischen Streu- und Wirkungsquerschnitt der Probe (vgl. Gleichung 3.13). Für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen ergeben sich Werte für  $\Delta m$  in Bereich von 5.2 - 9.7% für die niedrigste bzw. höchste erreichte Dichte. Die abgeschätzten Werte, welche bis dato neben der Einfach- nur die Zweifachstreuung berücksichtigen, zeigen, dass Streueignisse höher als zweiter Ordnung vernachlässigt werden können, da das Intensitätsverhältnis von Einfach- zu Dreifachstreuung  $I_3/I_1$  kleiner als ein Prozent ist.

Generell bieten sich zwei unterschiedliche Verfahrensweisen im Bezug auf die Mehrfachstreuung an. Die Eine geht von der von Sears<sup>[49]</sup> vorgeschlagenen quasi-isotropen Näherung aus. Hierbei wird die Form der durch mehrfach gestreute Neutronen erzeugte Streufunktion durch das auf den Wert der Mehrfachstreuung normierte Streugesetz des idealen Gases

$$S_m(Q, \omega) = \frac{\Delta m}{\sqrt{2\pi} Q v_0} \exp \left\{ \frac{-\omega^2}{2 Q^2 v_0^2} \right\} \quad (4.12)$$

angenähert und von dem experimentell ermittelten Streugesetz abgezogen.

Die andere Methode ist die Berechnung der Mehrfachstreuintensität  $I_{mul}$  mit Hilfe

von Computersimulationen. Sie stellt die genaueste aber gleichzeitig auch zeitaufwendigste Methode dar. Die Simulationen berechnen auf der Grundlage einer Modellfunktion für den dynamischen Strukturfaktor  $S(Q, \omega)$  die zu erwartenden Streuintensität  $I_{sim}(2\theta, \hbar\omega)$  aus der Summe der Streuintensität für den Einfach- und Zweifachstreuprozess nach

$$I_{sim}(2\theta, \hbar\omega) = I_{single}(2\theta, \hbar\omega) + I_{double}(2\theta, \hbar\omega). \quad (4.13)$$

Die berechnete Intensität  $I_{sim}$  wird im Anschluss auf die experimentell bestimmte Intensität skaliert

$$I_{exp}(2\theta, \hbar\omega) = k_{scal,m} \cdot I_{sim}(2\theta, \hbar\omega), \quad (4.14)$$

um mit dem sich ergebenden Skalierungsfaktor  $k_{scal,m}$  die Mehrfachstreuintensität über

$$I_{mul} = k_{scal,m} \cdot I_{double}(2\theta, \hbar\omega), \quad (4.15)$$

zu bestimmen und dann gemäß Gleichung 4.4 von der experimentell ermittelten Intensität abzuziehen.

Die Grundlage des verwendeten Simulationsprogrammes bildet eine FORTRAN-Routine, die im Zuge dieser Arbeit aus zwei schon bestehenden Quellcodes zusammengesetzt und auf die hier vorliegenden Bedürfnisse (Zellengeometrie, verwendetes Modell) angepasst wurde. Der Quellcode ist im Anhang 5.3 dieser Arbeit abgedruckt und seine Funktionsweise soll im Folgenden kurz skizziert werden.

Als Eingabeinformation benötigt die Routine abgesehen von den Probenparametern, wie der Teilchenzahldichte, dem Probenradius, dem Streu- und Absorptionsquerschnitt, und einigen Instrumentparametern, wie der Einfallsenergie der Neutronen, der Anzahl und dem Wert der zu berechnenden Streuwinkel, dem minimalen und maximalen Energieübertrag, ein Modell für das Streugesetz  $S(Q, \omega)$ . In dieser Arbeit dienten die experimentellen Daten als Modell für  $S(Q, \omega)$ . Die Überlegung dieser Vorgehensweise ist es sich iterativ dem tatsächlichen Beitrag der Zweifachstreuung anzunähern. Im ersten Durchgang dient das in Bezug auf Mehrfachstreuung unkorrigierte Streugesetz als Modell, während im zweiten das schon auf die Mehrfachstreuung korrigierte Streugesetz verwendet wird. Es hat sich gezeigt, dass der zweite Durchgang keine Veränderung der simulierten Zweifachstreuintensität ergibt und somit das in Bezug auf Mehrfachstreuung unkorrigierte experimentell ermittelte Streugesetz ein hinreichend gutes Modell darstellt.

Im Laufe der Simulation wird für jeden angegebenen Streuwinkel  $2\theta$  und Energieübertrag  $\hbar\omega$  die theoretisch zu erwartenden Intensität berechnet. Hierzu werden nach dem Monte-Carlo-Ansatz eine große Zahl (10.000-1.000.000) an Zufallsexperimenten durchgeführt, in denen der Ort des ersten ( $P_1$ ) und zweiten ( $P_2$ ) Streuprozesses sowie der Energieübertrag des ersten Streuprozesses ( $E_{int}$ ) bei der Berechnung der Zweifachstreuintensität zufällig ausgewählt wird. Für jedes Zufallsexperiment berechnet sich die Intensität gemäß Gl. 4.1 mit

$$I_{single} = A_{single} \cdot \frac{\Sigma_{scat}}{4\pi} \cdot \frac{E_f}{E_i} \cdot S_j(Q_f, \omega_f) \quad (4.16)$$

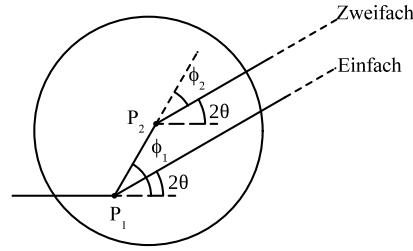


Abbildung 4.5: schematische Darstellung für den Einfach- und Zweifachstreuprozess innerhalb der Computersimulation.

für die Einfachstreuung und mit

$$I_{double} = A_{double} \left( \frac{\Sigma_{scat}}{4\pi} \right)^2 \cdot \left( \frac{E_1}{E_i} \cdot S(Q_1, \omega_1) \cdot \frac{E_2}{E_i} \cdot S(Q_2, \omega_2) \right) \quad (4.17)$$

mit

$$E_1 = E_i + E_{int} \quad (4.18)$$

$$E_2 = E_f - E_{int}, \quad (4.19)$$

für die Zweifachstreuung. Darin sind  $Q_f$ ,  $Q_1$  und  $Q_2$  laut Abbildung 4.5 über  $\phi_1$  und  $\phi_2$  mit dem zufällig gewählten Ort des Streuprozesses und dem festgelegten Gesamtstreuwinkel  $2\theta$  verknüpft. Selbiges gilt auch für die verwendeten Ausdrücke der Energien  $E_f$ ,  $E_1$  und  $E_2$  mit  $E_{int}$  und dem betrachteten Gesamtenergieübertrag  $\Delta E$ . Die so berechnete Mehrfachstreuintensität wurde in Abbildung 4.6 für ausgewählte Streuwinkel  $2\theta$  zusammen mit der experimentellen Intensität dargestellt. Während der Beitrag der Mehrfachstreuintensität an der Gesamtintensität für große Streuwinkel vernachlässigt werden könnte, zeigt sich vor allem bei sehr kleinen Streuwinkeln die Wichtigkeit einer genauen Abschätzung der Mehrfachstreubeiträge. Mit abnehmender Dichte (in Abb. 4.6 gleichzusetzen mit steigender Temperatur) verliert die Mehrfachstreukorrektur auch bei kleinen Streuwinkeln an Bedeutung.

#### 4.2.3 Selbstschwächungskorrektur nach Paalman und Pings

Die Selbstschwächungskorrektur berücksichtigt die Absorptionseigenschaften der Probe, die bei der Einführung des doppelt differentiellen Streuquerschnittes vernachlässigt wurden. Sie hat ihren Ursprung in der Kombination aus Absorptionsquerschnitt und realer Schichtdicke der Probe, welche bedingt, dass die tatsächlich gemessene Intensität geringer als die theoretisch zu erwartende Intensität ist, da die Neutronen sowohl vor als auch nach dem Streuprozess absorbiert werden. Dieser Sachverhalt wird durch das von Paalman und Pings<sup>[54]</sup> beschriebene Verfahren berücksichtigt. Hierin werden



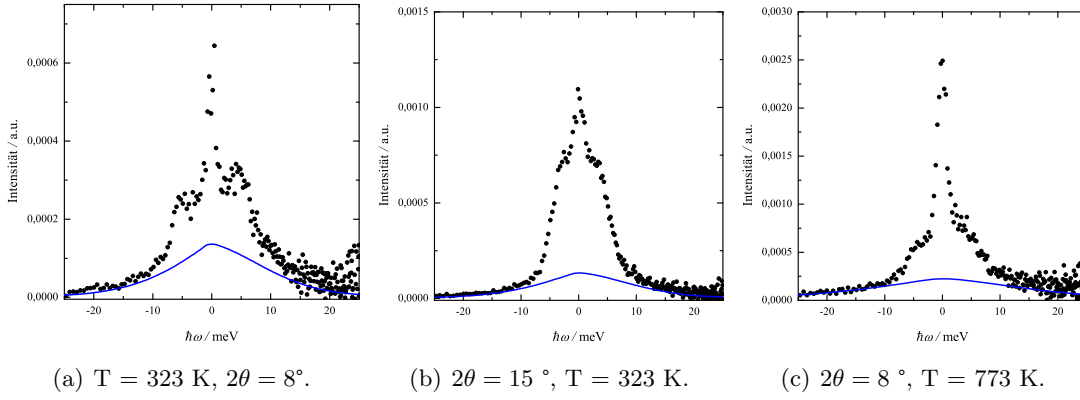


Abbildung 4.6: Vergleichende Darstellung zwischen simulierter Mehrfachstreuintensität (—) und gemessener Intensität (●) vor der Mehrfachstreu Korrektur.

winkel- und energieabhängige Schwächungsfaktoren  $A_{x,y}(2\theta, E)$  eingeführt, welche die theoretische mit der experimentell ermittelten Intensität in Verbindung bringen. Für die in der Probenmessung detektierte Intensität ergibt sich hieraus folgender Zusammenhang zwischen theoretischer und experimenteller Intensität:

$$I_S^{exp} = A_{S,ACS} \cdot I_S^{theo} + A_{C,ACS} \cdot I_C^{theo}. \quad (4.20)$$

Die Indizes  $A$ ,  $C$  und  $S$  in Gleichung 4.20 stehen für den Autoklav, die Messzelle (Cell) und die Probe (Sample). Der erste Index in der Notation der Selbstschwächungsfaktoren gibt jeweils den Ort bzw. das Material des Streuprozesses an, während die folgenden Indizes die möglichen Materialien angeben, in denen die einfallende bzw. gestreute Strahlung geschwächt wird. Für die Messung der Leierzelle ergibt sich dementsprechend folgende Notation:

$$I_C^{exp} = A_{C,AC} \cdot I_C^{theo}. \quad (4.21)$$

Mit Hilfe der Gleichungen 4.20 und 4.21 ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen theoretisch zu erwartender ( $I^{theo}$ ) und experimentell gemessener Intensität ( $I^{exp}$ ) der Probe:

$$I_S^{theo} = \frac{1}{A_{S,ACS}} \left( I_S^{exp} - \frac{A_{C,ACS}}{A_{C,AC}} \cdot I_C^{exp} \right). \quad (4.22)$$

In Abb. 4.7 sind beispielhaft einige zu den einzelnen Absorptionsfaktoren gehörende Flugpfade zur besseren Verständlichkeit illustriert. Die Berechnung der einzelnen Absorptionskoeffizienten erfolgt mit Hilfe einer in OriginC erstellten Routine. Diese berechnet alle Absorptionsfaktoren auf der Grundlage von Gleichung 4.23:

$$A_{X,Y}(2\theta, E_f) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \exp \left\{ - \left( \sum_{j=1}^K \Sigma_{tot}^j(E_i) \cdot l_i^j + \Sigma_{tot}^j(E_f) \cdot l_f^j \right) \right\}. \quad (4.23)$$

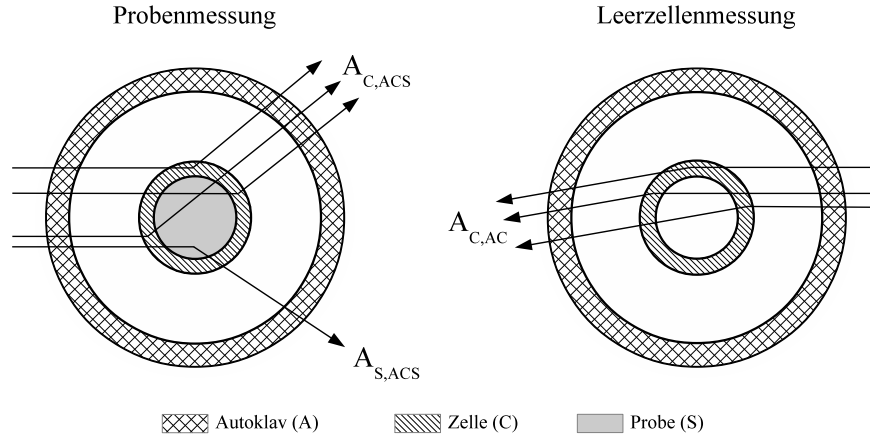


Abbildung 4.7: Darstellung der möglichen Flugpfade zur Bestimmung der Schwächungskoeffizienten nach Paalman und Pings.

Hierzu wird ein gleichförmiges Raster aus  $N$  Streuzentren in die als Scheibe angenäherte Probenumgebung gelegt. In der Folge berechnet die Routine für jeden dieser Streupunkte die sich ergebenden Flugpfade  $l_{i,f}$  vor ( $i$ ) bzw. nach ( $f$ ) dem Streuprozess durch die verschiedenen Materialien ( $j = A, C, S$ ) pro angegebenen Streuwinkel  $2\theta$ . Für einen Streupunkt in der Probe und den daraus resultierende Beitrag zum Absorptionskoeffizienten  $A_{S,ACS}$  lässt sich die innere Summe dann wie folgt ausformulieren:

$$\sum_{j=1}^K \left( \Sigma_{tot}^j(E_i) \cdot l_i^j + \Sigma_{tot}^j(E_f) \cdot l_f^j \right) = \begin{pmatrix} \Sigma_{tot}^A(E_i) \cdot l_i^A + \Sigma_{tot}^A(E_f) \cdot l_f^A + \\ \Sigma_{tot}^C(E_i) \cdot l_i^C + \Sigma_{tot}^C(E_f) \cdot l_f^C + \\ \Sigma_{tot}^S(E_i) \cdot l_i^S + \Sigma_{tot}^S(E_f) \cdot l_f^S \end{pmatrix}. \quad (4.24)$$

Der Quellcode zur Berechnung dieser Selbstschwächungskoeffizienten befindet sich in Anhang 5.3. Darin ist zu erkennen, dass die Berechnung der Summe über alle Streupunkte  $N$  ebenso wie die Berechnung der Schwächungskoeffizienten pro Streuwinkel über Schleifen realisiert wurde. Hieraus ergeben sich bei 120 verschiedenen Streuwinkeln und ca. 10.000 Streupunkten im Raster 1,2 Millionen Iterationen ohne die Energieabhängigkeit des makroskopischen Wirkungsquerschnitt  $\Sigma_{tot}$  berücksichtigt zu haben. Dieser berechnet sich nach Gleichung 3.13 aus der mit der Teilchenzahldichte  $\rho_n$  gewichteten Summe aus Streu- und Absorptionsquerschnitt ( $\sigma_{scat}, \sigma_{abs}$ ). Während der Streuquerschnitt für thermische Neutronen nicht mit der Energie variiert, kann die Energieabhängigkeit des Absorptionsquerschnittes wie folgt angegeben werden:

$$\sigma_{abs}(E_f) = \sigma_{abs,therm} \cdot \sqrt{\frac{E_f[\text{meV}]}{25.3}}. \quad (4.25)$$

Darin meint  $\sigma_{abs,therm}$  die in der Literatur<sup>[44]</sup> tabellierten Werte für thermische Energie bei Raumtemperatur von  $k_B \cdot T = 25.3$  meV. Die Implementierung dieser Energieabhängigkeit im Quellcode (vgl. Anhang 5.3) erfolgte über Vektoren um die Berechnungsdauer zu minimieren.

Mithilfe des Programmcodes werden die Selbstschwächungskoeffizienten pro experimentellem Streuwinkel und Energieübertrag berechnet und in 2-D-Matrizen abgelegt. Diese können im Anschluss direkt in eine LAMP-Arbeitsbereich eingelesen und mit den experimentellen Daten verrechnet werden. Eine in dieser Weise berechnete Matrix der Selbstschwächungskoeffizienten  $A_{S,ACS}$  für das Experiment bei  $T = 773$  K ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Darin ist keine Abhängigkeit der Schwächungsfaktoren vom Streuwinkel zu erkennen, was im ersten Moment im Widerspruch zu den im Vorfeld gemachten Annahmen steht, die sich unter anderem auf Damay<sup>[55]</sup> und Pilgrim<sup>[56]</sup> beziehen. Dementsprechend wurde die korrekte Funktionsweise des Programmcodes anhand der von Damay<sup>[55]</sup> gemachten Angaben erfolgreich kontrolliert und gleichzeitig der kleine Wert des makroskopischen Wirkungsquerschnittes als Grund für die fehlende Winkelabhängigkeit identifiziert. Während die Winkelabhängigkeit für den vorliegenden Fall offensichtlich vernachlässigt werden kann, ändern sich die Selbstschwächungskoeffizienten mit der Energie im Bereich einiger Prozent (vgl. Abb. 4.8), was im Zuge der Auswertung berücksichtigt wurde.

#### 4.2.4 Absolutnormierung - Vanadiumkorrektur

Während in Kapitel 4 jeder Detektor auf seine energieabhängige Nachweisempfindlichkeit  $\epsilon(E)$  korrigiert wurde, dient die in diesem Abschnitt einzuführende Korrekturfunktion  $\epsilon(2\theta)$  der Bestimmung der absoluten Empfindlichkeit pro Streuwinkel, die aufgrund unbekannter geometrischer Besonderheiten des Instrumentes unter anderem einen von jedem Detektor leicht unterschiedlich abgedeckten Raumwinkel  $d\Omega$  zur Folge hat. Zu ihrer Ermittlung bedient man sich eines rein inkohärenten Streuers bekannten Streuquerschnittes (hier: Vanadium), der eine völlig strukturlose statische Streufunktion  $S(Q) = 1$  liefert. Die zu erwartende elastische Streuintensität ergibt sich zu:

$$\begin{aligned} \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{theo} &= \frac{\sigma_{scat}}{4\pi} \cdot S(Q) \cdot e^{-2WQ^2} \\ &= \frac{\sigma_{scat}}{4\pi} \cdot e^{-2WQ^2}. \end{aligned} \quad (4.26)$$

Hier berücksichtigt der Debye-Waller-Faktor  $e^{-2WQ^2}$  die Temperaturabhängigkeit der elastischen Intensität aufgrund thermischer Bewegung der Atome im Kristallgitter. Er lässt sich bei Kenntnis der Debye-Temperatur  $\Theta_D$  über

$$W = \frac{3}{2} \frac{\hbar^2}{m_{Rb} k_B \Theta_D} \left\{ \frac{1}{4} + \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^2 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{z}{e^z - 1} dz \right\} \quad (4.27)$$

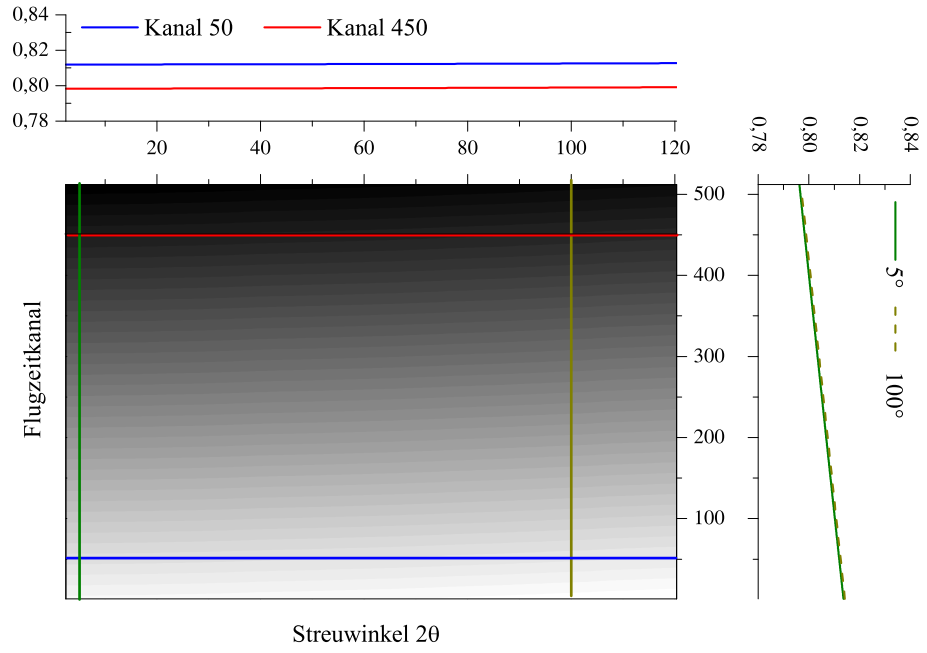


Abbildung 4.8: Darstellung der Winkel- und Energieabhängigkeit der Selbstschwächungskoeffizienten am Beispiel von  $A_{S,ACS}$ . Der Farbverlauf von weiß nach schwarz repräsentiert in Zentraldiagramm den Betrag von 0,78 bis 0,84 des Selbstschwächungskoeffizienten. Oben und rechts: Schnitte bei konstantem Flugzeitkanal ( $A(\tau = const., 2\theta)$ ) bzw. Streuwinkel ( $A(\tau, 2\theta = const.)$ )

### 4.3 Berechnung und Normierung des dynamischen Strukturfaktors $S(Q, \omega)$

numerisch berechnen. Mit einer Debye-Temperatur von  $\Theta_D = 390 \text{ K}^{[57]}$  und einer Messtemperatur  $T = 298 \text{ K}$  ergibt sich ein Wert von  $W = 0.0029 \text{ \AA}^2$ . Die sich so ergebende theoretische elastische Streuintensität wird mit der experimentellen Intensität  $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{exp}$  ins Verhältnis gesetzt und ergibt somit die benötigte Korrekturfunktion:

$$\epsilon(2\theta) = \frac{\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{theo}}{\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{exp}}. \quad (4.28)$$

Zur Bestimmung von  $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{exp}$  wurde die gemessene Streuintensität der Vanadiumprobe gemäß Abb. 4.1 a-e ausgewertet und um den elastischen Bereich ( $\hbar\omega = 0$ ) integriert. Mithilfe der Angaben von Teilchenzahldichte  $\rho_n$  der Vanadium- und Rubidiummessung sowie dem bestrahlten Streuvolumen  $V$  erfolgt die Normierung gemäß:

$$I_{corr}(2\theta, \hbar\omega) = \frac{\rho_{n,V} \cdot V_V}{\rho_{n,Rb} \cdot V_{Rb}} \cdot \epsilon(2\theta) \cdot I(2\theta, \hbar\omega). \quad (4.29)$$

Nachdem die Spektren mit Hilfe der Vanadiummessung auf die letzte instrument-spezifischen Veränderung korrigiert wurden, kann nachfolgend die Umrechnung in Spektren bei konstantem Impulsübertrag vollzogen werden. Hierzu wird die LAMP-Routine sqw-rebin verwendet, welche jeder gemessenen Intensität pro Winkel und Energieübertrag den entsprechenden  $Q$ -Wert zuweist und somit die benötigten Intensitäten  $I(Q, \hbar\omega)$  liefert.

### 4.3 Berechnung und Normierung des dynamischen Strukturfaktors $S(Q, \omega)$

Die mit Hilfe von LAMP von  $I(\text{Det}\#, \text{ch})$  nach  $I(Q, \hbar\omega)$  transformierten und korrigierten Spektren werden anschließend in Origin eingelesen und dann über:

$$S(Q, \omega) = k_{scal} \cdot \frac{4\pi}{\Sigma_{scat}} \cdot \hbar \cdot e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \cdot I(Q, \hbar\omega) \quad (4.30)$$

in den dynamischen Strukturfaktor umgerechnet. Darin berücksichtigt der Exponentialterm vor der experimentellen Intensität, dass bei tiefen Temperaturen, die Wahrscheinlichkeit eines negativen Energieübertrages von der Probe auf das Neutron höher ist als ein positiver Energieübertrag und er symmetrisiert somit das experimentell bestimmte Streugesetz (detailed balance). Der Faktor  $k_{scal}$  wird aus der Normierung auf den statischen Strukturfaktor ermittelt. Dieser ist bei einer Vielzahl an Probendichten mit sehr hoher Genauigkeit gemessen worden und in der Literatur<sup>[5,10,58]</sup> gut bekannt. Zur Bestimmung von  $k_{scal}$  wird die Umrechnung gem. Gleichung 4.28 mit einem Wert

#### 4 Datenreduktion und Auswertung der Messdaten

von  $k_{scal} = 1$  durchgeführt und anschließend über die Frequenz  $\omega$  integriert:

$$S(Q)_{exp} = \int_{\omega_{min}}^{\omega_{max}} S(Q, \omega) d\omega. \quad (4.31)$$

Der in dieser Weise erhaltene statische Strukturfaktor wird im folgenden an das erste Maximum  $S(Q_0)$  des Literaturwertes angepasst und der Skalierungsfaktor ergibt sich zu:

$$k_{scal} = \frac{S(Q_0)_{lit}}{S(Q_0)_{exp}}. \quad (4.32)$$

In Abbildung 4.9 und 4.10 sind die erhaltenen Ergebnisse übersichtlich für einen Q-Bereich zwischen 0,1 und 1,1 Å<sup>-1</sup> (BRISP und IN4-Messungen) sowie 0,1 und 2,0 Å<sup>-1</sup> (IN4-Messungen) dargestellt.

### 4.4 Energieauflösung der Flugzeitspektrometer IN4 und BRISP

Ein elementarer Information zur späteren Diskussion der gemessenen Daten bietet die Energieauflösung des Spektrometers. Diese instrumentenspezifische Funktion ist neben der Verteilung des Primärstrahlspektrum vom Monochromator-Kristall als auch von einigen anderen Spektrometerbauteile abhängig. Sie kann mit Hilfe der Vanadiummes-

#### 4.4 Energieauflösung der Flugzeitspektrometer IN4 und BRISP

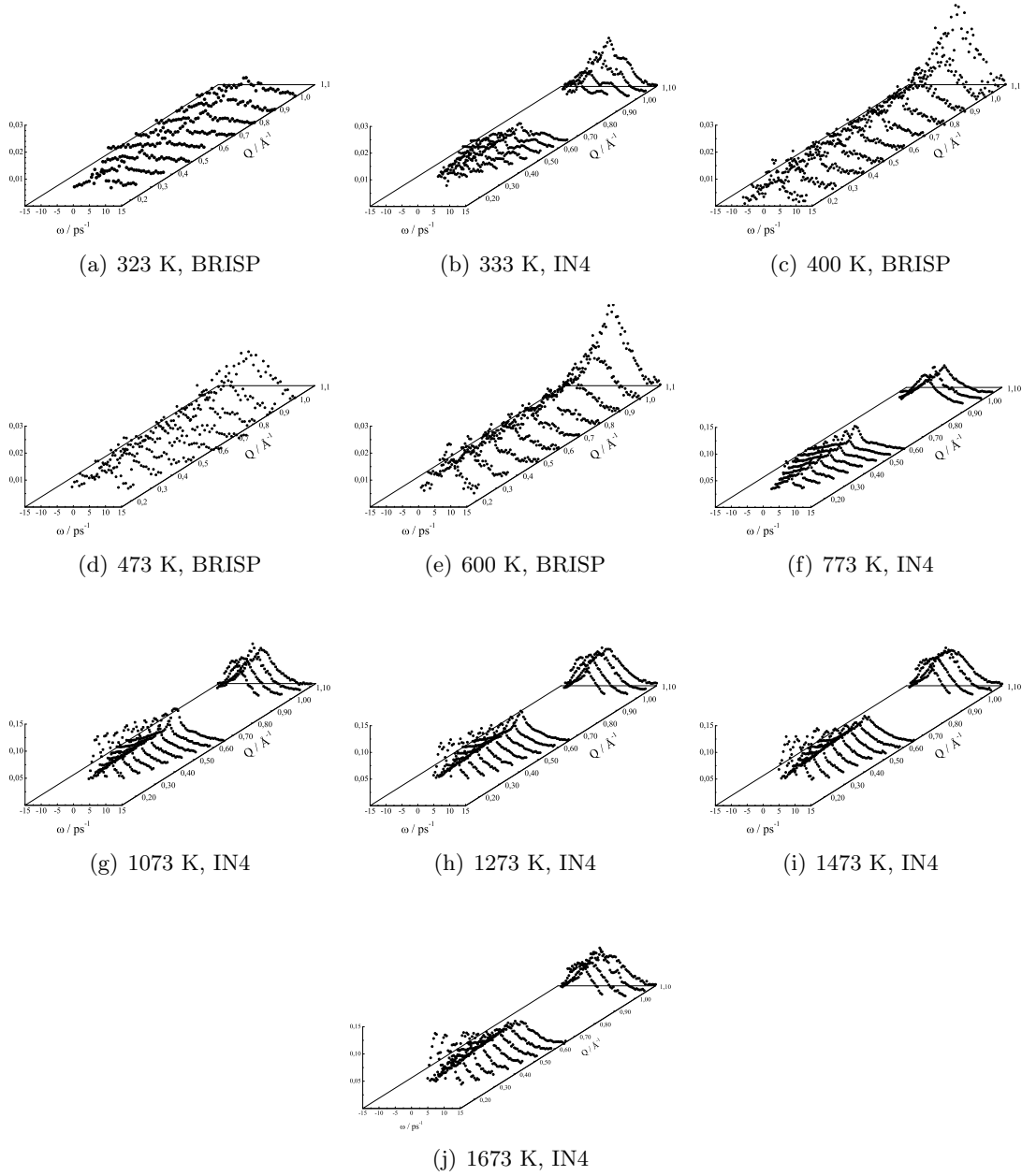


Abbildung 4.9: Dreidimensionale Darstellung der erhaltenen dynamischen Streugesetze im Kleinwinkelbereich. Die Datenreduktion der an BRISP und IN4 gemessenen Spektren wurde entsprechend dem in diesem Kapitel erläuterten Verfahren durchgeführt.

#### 4 Datenreduktion und Auswertung der Messdaten

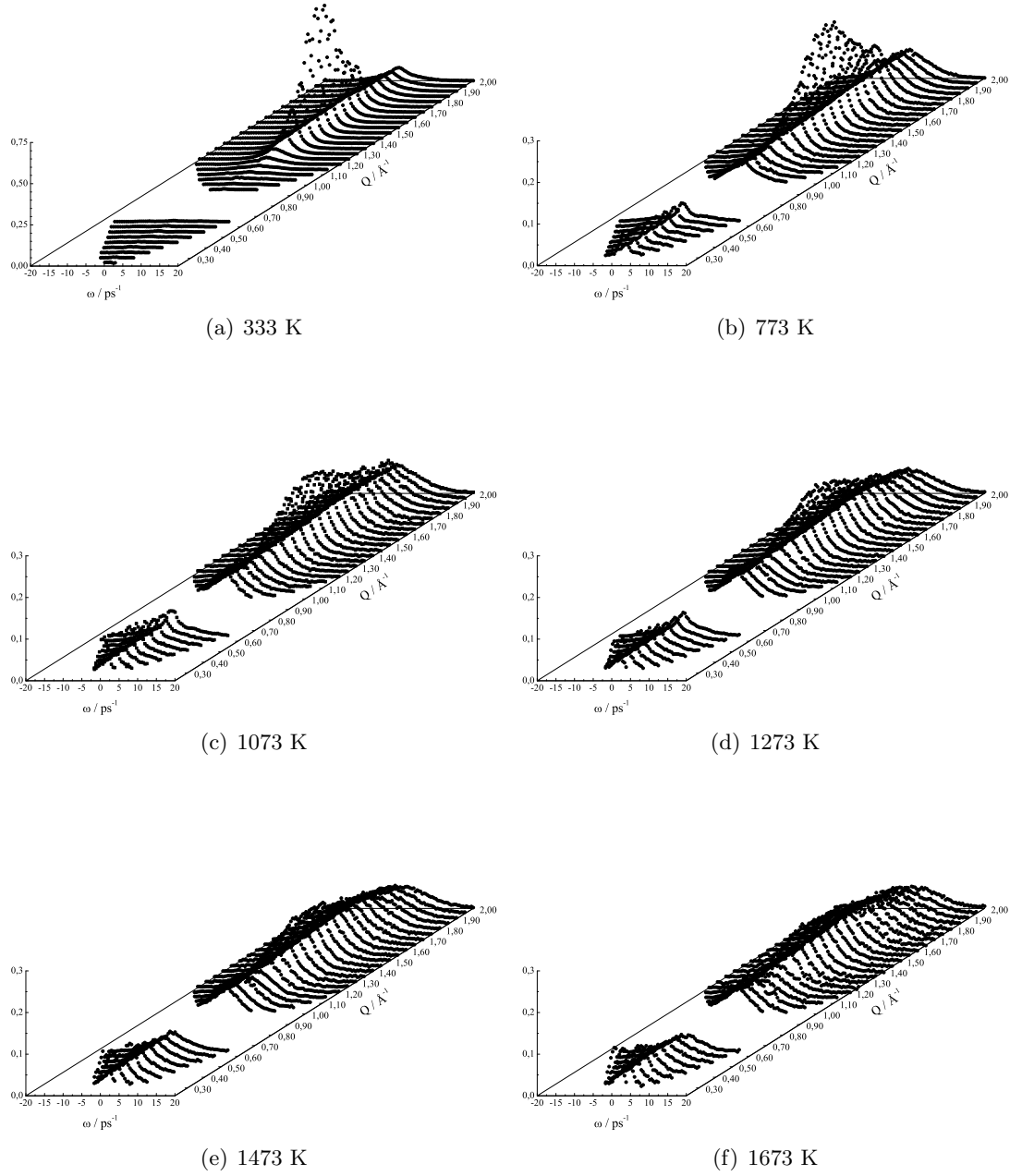


Abbildung 4.10: Dreidimensionale Darstellung der erhaltenen dynamischen Streugesetze bei 333 K, 1073 K, 1273 K, 1473 K und 1673 K. Die Datenreduktion der an IN4 gemessenen Spektren wurde entsprechend dem in diesem Kapitel erläuterten Verfahren durchgeführt.



#### 4.4 Energieauflösung der Flugzeitspektrometer IN4 und BRISP

Tabelle 4.1: Q-abhängig Auflösung am IN4 für die Messung des dynamischen Streugesetzes bei 333 K.

$T_{exp}$	$p_{exp}$	Strahl zeit	$\rho_{exp}$	$\rho_n$	$\Sigma_{scat}$	$\Sigma_{abs}$
K	bar	h	$\text{g cm}^{-3}$	$10^{21}\text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^{-1}$	$\text{cm}^{-1}$
Q	Area	width	center	Area2	width2	center2
0,30	0,91	2,01	-0,26	0,21	6,26	4,33
0,35	0,89	1,98	-0,28	0,07	4,63	3,03
0,40	0,90	1,99	-0,28	0,08	5,06	3,42
0,45	0,91	1,98	-0,30	0,08	5,02	3,39
0,50	0,92	1,97	-0,27	0,08	5,24	3,65
0,55	0,92	1,97	-0,23	0,08	5,09	3,77
0,60	0,92	1,97	-0,18	0,08	4,78	3,63
0,65	0,92	1,99	-0,09	0,08	4,90	3,71
0,70	—	—	—	—	—	—
0,75	—	—	—	—	—	—
0,80	—	—	—	—	—	—
0,85	—	—	—	—	—	—
0,90	—	—	—	—	—	—
0,95	—	—	—	—	—	—
1,00	0,98	2,03	0,09	0,04	3,78	2,90
1,05	0,98	2,00	-0,09	0,05	3,84	2,51
1,10	0,99	2,05	0,02	0,03	3,90	3,39
1,15	1,04	2,12	-0,06	0,04	4,01	3,33
1,20	0,98	2,00	-0,13	0,04	3,87	2,93
1,25	1,00	2,05	-0,21	0,05	4,06	2,78
1,30	1,01	2,06	-0,20	0,04	4,68	3,48
1,35	1,01	2,07	-0,21	0,04	4,55	3,33
1,40	1,02	2,17	-0,12	0,05	4,54	3,28
1,45	0,97	2,02	-0,16	0,07	3,83	2,24
1,50	0,95	2,03	-0,08	0,05	4,29	2,60
1,55	1,00	2,12	-0,08	0,05	4,12	3,51
1,60	1,02	2,11	-0,15	0,06	4,12	2,72
1,65	0,96	1,98	-0,10	0,04	3,87	2,73
1,70	1,03	2,03	-0,20	0,03	4,42	3,29
1,75	1,04	2,02	-0,22	0,03	4,70	3,30
1,80	1,04	2,04	-0,21	0,05	3,59	1,99
1,85	1,04	2,13	0,00	0,02	2,07	3,61
1,90	1,01	2,04	-0,00	0,02	2,52	4,15
1,95	1,07	2,13	-0,05	0,03	4,00	4,05
2,00	1,02	2,05	-0,07	0,05	3,54	2,19

Tabelle 4.2: Q-abhängig Auflösung am IN4 für die Messung des dynamischen Streugesetzes bei 1073 K, 1273 K, 1473 K und 1673 K.

$T_{exp}$	$p_{exp}$	Strahl zeit	$\rho_{exp}$	$\rho_n$	$\Sigma_{scat}$	$\Sigma_{abs}$
K	bar	h	$\text{g cm}^{-3}$	$10^{21}\text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^{-1}$	$\text{cm}^{-1}$
Q	Area	width	center	Area2	width2	center2
0,30	0,91	2,01	-0,26	0,21	6,26	4,33
0,35	0,89	1,98	-0,28	0,07	4,63	3,03
0,40	0,90	1,99	-0,28	0,08	5,06	3,42
0,45	0,91	1,98	-0,30	0,08	5,02	3,39
0,50	0,92	1,97	-0,27	0,08	5,24	3,65
0,55	0,92	1,97	-0,23	0,08	5,09	3,77
0,60	0,92	1,97	-0,18	0,08	4,78	3,63
0,65	0,92	1,99	-0,09	0,08	4,90	3,71
0,70	—	—	—	—	—	—
0,75	—	—	—	—	—	—
0,80	—	—	—	—	—	—
0,85	—	—	—	—	—	—
0,90	—	—	—	—	—	—
0,95	—	—	—	—	—	—
1,00	0,98	2,03	0,09	0,04	3,78	2,90
1,05	0,98	2,00	-0,09	0,05	3,84	2,51
1,10	0,99	2,05	0,02	0,03	3,90	3,39
1,15	1,04	2,12	-0,06	0,04	4,01	3,33
1,20	0,98	2,00	-0,13	0,04	3,87	2,93
1,25	1,00	2,05	-0,21	0,05	4,06	2,78
1,30	1,01	2,06	-0,20	0,04	4,68	3,48
1,35	1,01	2,07	-0,21	0,04	4,55	3,33
1,40	1,02	2,17	-0,12	0,05	4,54	3,28
1,45	0,97	2,02	-0,16	0,07	3,83	2,24
1,50	0,95	2,03	-0,08	0,05	4,29	2,60

#### 4.4 Energieauflösung der Flugzeitspektrometer IN4 und BRISP

Tabelle 4.3: Q-abhängig Auflösung an BRISP für die Messung des dynamischen Streugesetzes bei 323 K und 473 K.

$T_{exp}$ K	$p_{exp}$ bar	Strahl h	$\rho_{exp}$ g cm <sup>-3</sup>
Q	Area	width	center
0,10	173	2,39	-0,11
0,20	63	2,27	-0,14
0,30	48	2,11	-0,11
0,40	44	2,18	-0,15
0,50	42	2,14	-0,10
0,60	40	2,16	-0,11
0,70	39	2,15	-0,09
0,80	37	2,10	-0,10
0,90	38	2,16	-0,08
1,00	40	2,16	-0,05
1,10	39	2,08	-0,06
1,20	39	2,37	-0,09

Tabelle 4.4: Q-abhängig Auflösung an BRISP für die Messung des dynamischen Streugesetzes bei 400 K und 600 K.

$T_{exp}$ K	$p_{exp}$ bar	Strahl h	$\rho_{exp}$ g cm <sup>-3</sup>
Q	Area	width	center
0,10	22463	2,20	0,06
0,20	11766	1,93	0,07
0,30	10582	1,83	0,01
0,40	9693	1,76	0,03
0,50	9867	1,83	0,04
0,60	9604	1,77	0,07
0,70	9901	1,79	0,04
0,80	10139	1,88	0,05
0,90	11078	1,82	0,09
1,00	11596	1,85	0,10

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Die Abbildungen 4.9 und 4.10 zeigen die aus den durchgeführten unelastischen Neutronen-Streuexperimenten erhaltenen Resultate in Form der kompletten dynamischen Strukturfaktoren  $S(Q, \omega)$ , die für die verschiedenen untersuchten Dichten des flüssigen Rubidiums auf den beiden Neutronenspektrometern BRISP und IN4 erhalten wurden. Man erkennt in dieser Darstellung bereits, dass das Streugesetz stark mit der Dichte variiert. Details, die auf eine charakteristische Dichteabhängigkeit beim Erreichen von Wigner-Seitz-Parametern zwischen 5,0 und 5,5 hindeuten, also Rubidiumdichten zwischen  $0,9$  und  $1,2 \text{ g cm}^{-3}$ , können aus diesen Darstellungen jedoch nicht entnommen werden. Es ist daher nötig, einen etwas detaillierteren Blick auf die Veränderungen einzelner Spektren bei jeweils konstantem Impulsübertrag zu werfen. Dazu sollen im Folgenden bestimmte, für das Streugesetz der flüssigen Alkalimetalle charakteristische, Impulsübertragsgebiete untersucht werden. Dies ist zum einen der Bereich kleinerer  $Q$ -Werte, sprich Werte unterhalb  $\approx Q_0/2$ , wobei  $Q_0$  die Lage des Strukturfaktormaximums bezeichnet. Dieses Gebiet ist bei flüssigen Alkalimetallen durch ausgeprägte, gut definierte Anregungen kollektiver Dichtemoden gekennzeichnet, sogenannten Brillouin-Moden, die sich als Seitenbanden links und rechts aus der Zentrallinie abheben (s.a. Abschnitt 2.2). Bei den geschmolzenen Alkalimetallen sind diese Anregungen besonders ausgeprägt und erstrecken sich von sehr kleinen Impulsüberträgen kommend bis fast zum Strukturfaktormaximum. Dieses „festkörperähnliche“ Verhalten wird auf die in diesen Systemen vorherrschenden speziellen interatomaren Wechselwirkungen zurückgeführt<sup>[59,60]</sup>, was diese Anregungen zu idealen Indikatoren der dieser Arbeit zugrunde liegenden Zielsetzung macht.

Ein weiterer charakteristischer Bereich des dynamischen Streugesetzes ist das Strukturfaktormaximum selbst, welches das strukturelle und dynamische Verhalten der Nahordnung widerspiegelt und damit für jedes System charakteristisch ist. Es ist ein Maß für die wichtigste strukturelle Paarkorrelation im reziproken Raum, die Nächst-Nachbar-Korrelation. Höhe und Breite in Richtung des Impulsübertrages  $Q$  geben ein Maß für die Stärke dieser Korrelation an<sup>[61,62]</sup>. Das dynamische Streugesetz enthält auch die Abhängigkeit des Strukturfaktormaximums vom Energieübertrag  $\omega$ , welches wiederum ein Maß für die zeitliche Korrelation der Nächst-Nachbarbeziehung darstellt. Da die Nächst-Nachbar Paar-Korrelation ebenfalls durch interatomare Wechselwirkungen bestimmt werden, liegt es nahe, auch hier den Einfluss dichteinduzierter Potentialänderungen beobachten zu können.

## 5.1 Dichteabhängigkeit des dynamischen Streugesetzes im Bereich kleinerer Impulsüberträge

Die Abbildungen 5.1- 5.3 zeigen die Dichteabhängigkeit der Spektren bei den Impulsüberträgen  $0,4 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $0,5 \text{ \AA}^{-1}$  und  $0,6 \text{ \AA}^{-1}$ . Im Bereich zwischen  $0,6 \text{ \AA}^{-1}$  und  $1,0 \text{ \AA}^{-1}$  existieren keine IN4-Daten, da die Detektoren im zugehörigen Winkelbereich durch einen Stahlträger der Flugzeitbox abgeschattet sind. Für diesen  $Q$ -Bereich liegen lediglich BRISP-Daten vor, die jedoch nur über einen vergleichsweise kleinen Dichtebe-  
reich zwischen Schmelzpunktdichte  $1,5 \text{ g cm}^{-3}$  bis etwa  $1,36 \text{ g cm}^{-3}$  gemessen wurden und als alleinige Daten im Rahmen der hier gestellten Fragestellung nur von geringem Interesse sind.

In den genannten Abbildungen kann man bereits sehr gut die starken Dichteabhängigkeiten des Streugesetzes in diesem  $Q$ -Bereich erkennen. Die genannten Abbildungen enthalten jeweils Spektren, die von b)-i) mit steigender Temperatur, bzw. abnehmender Dichte dargestellt sind. Dabei wird in den jeweiligen Unterabbildungen immer ein Spektrum mit dem entsprechendem Spektrum nächst höherer Temperatur, bzw. niedrigerer Dichte, verglichen. Für jeden  $Q$ -Wert sind die Spektren identisch skaliert, um die dichtebedingten Veränderungen herauszuheben. Abbildung a) zeigt dabei jeweils zwei Spektren in Schmelzpunktnähe mit nahezu identischer Dichte. Die 320 K-Spektren wurden am Brillouin-Spektrometer BRISP aufgenommen, während die 333 K-Spektren aus den IN4-Messreihen stammen. Der Vergleich dieser Daten aus den verschiedenen Experimenten zeigt, dass die auf unterschiedlichen Instrumenten gemessenen Daten hervorragend übereinstimmen und damit gut miteinander verglichen werden können. Dies kann nicht zuletzt auf die an beiden Spektrometern ähnliche Energieauflösung aber auch auf die Hohe Qualität der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Datenkorrektur zurückgeführt werden. In den Vergrößerungen der Abbildungen a)-c) lässt sich deutlich der Einfluss der oben erwähnten kollektiven Moden erkennen, die sich links und rechts aus der zentralen Linie als Stokes- und Antistokes-Banden aus dem Streugesetz herausheben.

In den Abbildungen kann man auch gut erkennen, dass die Gesamtintensitäten der Spektren mit sinkenden Dichte (und steigender Temperatur) zunächst deutlich zunehmen. Die Zunahme scheint dabei vor allem im Bereich des quasielastischen Peaks zu erfolgen, während der inelastische Beitrag, der durch die kollektiven Moden geprägt ist, zunächst weitgehend unverändert bleibt. Beim Übergang von 600 K zu 773 K (Abbildungen e)) setzt dann ein deutlich stärkeres Anwachsen der Intensitäten ein, was jedoch zunächst ebenfalls durch eine Vergrößerung des quasielastischen Beitrags hervorgerufen zu werden scheint. Erst bei noch weiterer Abnahme der Dichte (Temperaturerhöhung auf 1073 K) verändern sich jetzt auch die inelastischen Flanken des Streugesetzes. Offensichtlich beeinflusst die abnehmende Dichte erst jetzt das kollektive Schwingungsverhalten des flüssigen Metalls. Bei weiterer Expansion, von 1073 K auf 1473 K, verändert das Spektrum seine Form zunächst nur unwesentlich. Erst bei einer Expansion auf etwas weniger als die dreifache kritische Dichte, bei 1673 K, wird schließlich erneut ein weiteres Anwachsen des quasielastischen Bereiches um die Zen-

trallinie herum beobachtet. Intensitätsbeiträge durch kollektive Schwingungsmoden können unter diesen Bedingungen nicht mehr im Streugesetz identifiziert werden.

Die beschriebenen Veränderungen in der Dichteabhängigkeit der integralen Spektrenintensität werden für alle Spektren im Bereich zwischen  $Q = 0,4 \text{ \AA}^{-1}$  und  $Q = 0,6 \text{ \AA}^{-1}$  beobachtet. Dies ist in Abbildung 5.4 dargestellt, wo diese Intensitäten als Funktion der Dichte für die verschiedenen Impulsüberträge aufgetragen sind. In allen Fällen beobachtet man, wie schon aus den Abbildungen 5.1-5.3 zu entnehmen war, zunächst ein Anwachsen der integralen Spektrenintensität mit zunehmender Expansion. Diese Zunahme erfolgt bis zu einer Expansion auf etwa  $1,2 \text{ g cm}^{-3}$ . Bei weiterer Dichtereduktion bleibt die Intensität dann in etwa konstant, bevor sie bei sehr kleinen Dichten erneut ansteigt. Der in den einzelnen Auftragungen in Abbildung 5.4 blau schraffierte Bereich gibt genau das Dichtegebiet an, in dem -wie in der Einleitung bereits beschrieben wurde- eine Instabilität des Elektronengases vorhergesagt wurde, d.h. der dimensionslose Wigner-Seitz Parameter nimmt hier Werte zwischen 5,0 und 5,5 Bohrschen Radien an (s.a. Gl. 1.2 1.1). Abbildung 5.4 zeigt deutlich, dass in der Tat genau in diesem Dichtebereich eine auffällige Veränderung in der Dichteabhängigkeit der integralen Spektrenintensität beobachtet wird.

### 5.1.1 Quantitative Analyse der Dichteabhängigkeit der Spektrenintensität im Bereich kleinerer Q-Werte

Aufgrund dieser motivierenden Beobachtungen wurde daher versucht herauszufinden, welche Anteile des Spektrums in welchen Dichtebereichen für die Veränderungen verantwortlich gemacht werden können. Dazu wurde eine einfache Modellfunktion, bestehend aus drei Lorentzlinien, an die experimentellen Spektren angepasst. Eine dieser Funktionen mit ihrem Schwerpunkt bei  $\omega = 0$  wurde zur Modellierung des quasielastischen Beitrages benutzt, während die Stokes und Antistokes-Banden durch Lorentzfunktionen an den Anregungsfrequenzen  $\pm\omega_S$  dargestellt wurden:

$$S_{Mod}(Q, \omega) = \frac{A_0}{\pi} \cdot \frac{z_0}{\omega^2 + z_0^2} \pm \frac{A_S}{\pi} \cdot \frac{z_S}{(\omega \pm \omega_S)^2 + z_S^2}. \quad (5.1)$$

In Gleichung 5.1 bedeutet  $A_0$  die Fläche unter der zentralen Linie im Streugesetz und  $z_0$  gibt die zugehörige Halbwertsbreite (HWHM) an. Die  $A_S$  und  $z_S$  bezeichnen die Flächen und Halbwertsbreiten der Lorentzfunktionen, durch welche die kollektiven Anregungen modelliert werden. Bei der Anpassung wurde die Modellfunktion in 5.1 mit der jeweiligen Auflösungsfunktion des Spektrometers gefaltet, um den Einfluss der experimentellen Energieauflösung mit zu berücksichtigen:

$$S(Q, \omega') = \int_{\omega_{min}}^{\omega_{max}} S(Q, \omega) \cdot f^{exp}(Q, \omega - \omega') d\omega'. \quad (5.2)$$

Im Rahmen des Modells erhält man so das entfaltete Streugesetz sowie die Dichteabhängigkeit der Parameter, durch welche die Eigenschaften von Zentrallinie und

## 5.1 Dichteabhängigkeit des dynamischen Streugesetzes im Bereich kleinerer Impulsüberträge

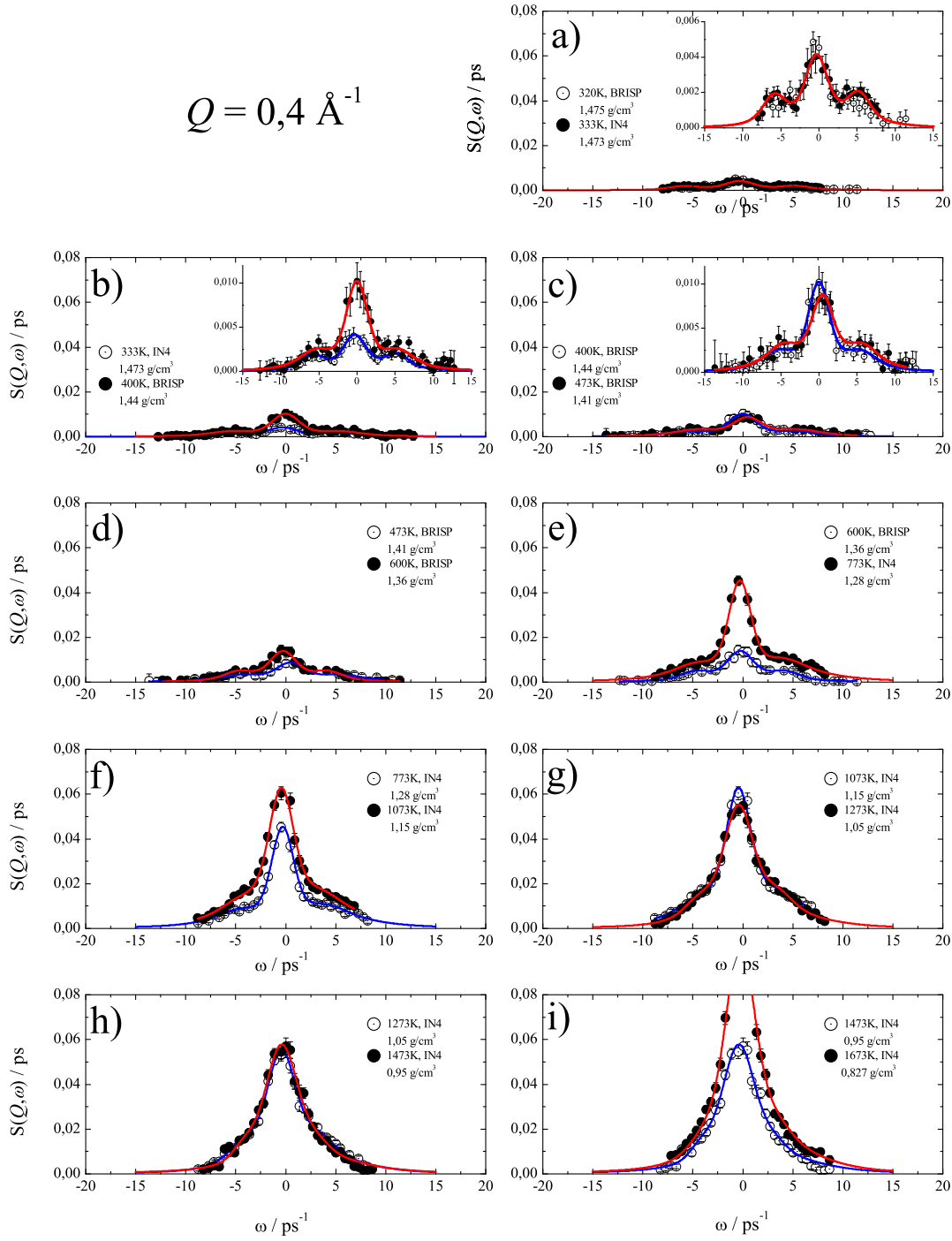


Abbildung 5.1: Variation des  $S(Q, \omega)$ -Spektrums bei  $Q = 0,4 \text{ \AA}^{-1}$  mit Dichte und Temperatur. Dargestellt ist jeweils ein Spektrum einer Dichte zusammen mit dem Spektrum bei nächst niedrigerer Dichte, um den direkten Vergleich zu ermöglichen. a) zeigt zwei Spektren nahezu identischer Dichte aus zwei unterschiedlichen Messreihen (BRISP, IN4). Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen eines Drei-Lorentz-Spektrums unter Berücksichtigung der Energieauflösung. Die aus diesen Anpassungen erhaltenen Parameter sind in Abbildung 5.4 dargestellt.

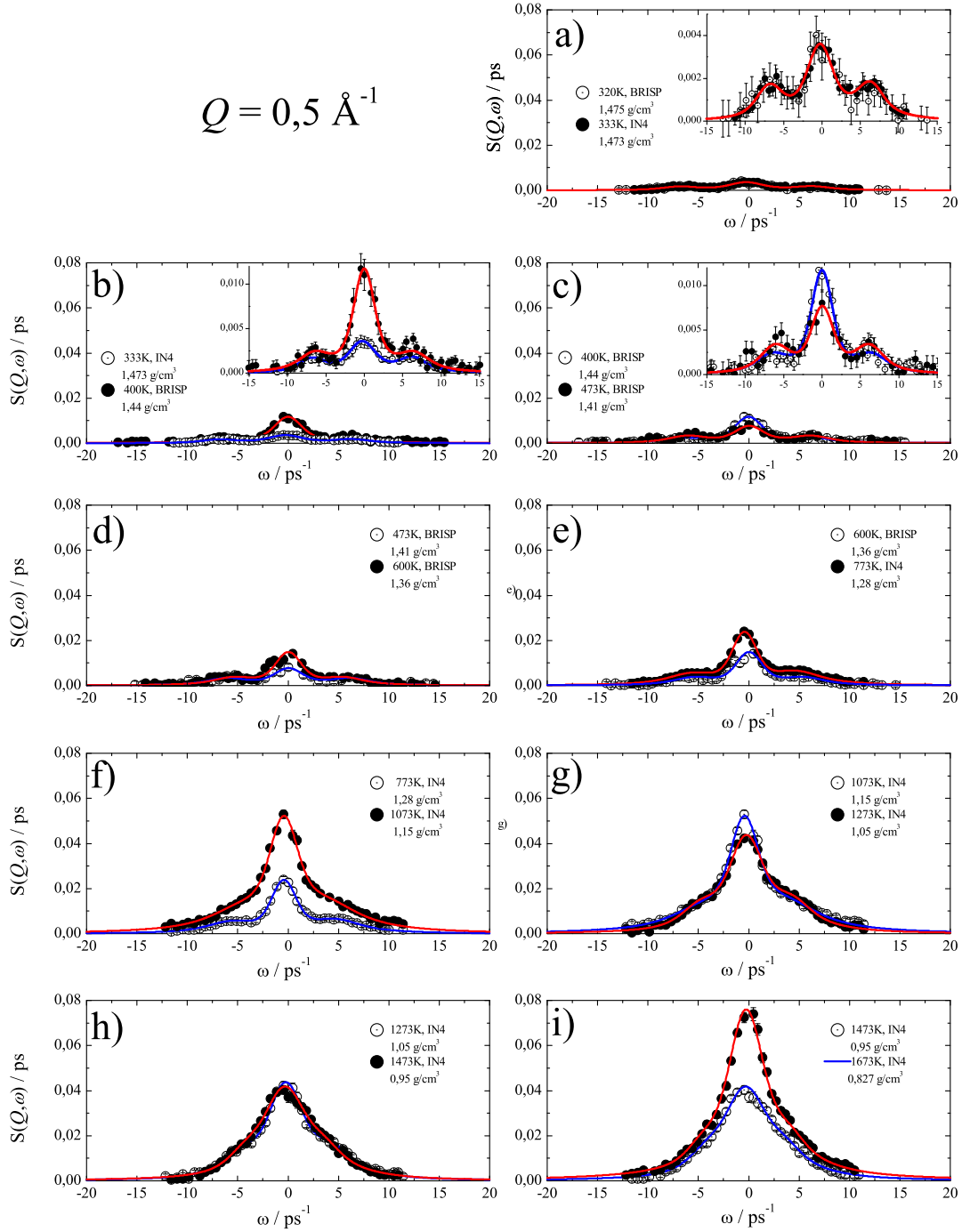


Abbildung 5.2: Variation des  $S(Q, \omega)$ -Spektrums bei  $Q = 0,5 \text{ \AA}^{-1}$  mit Dichte und Temperatur. Dargestellt ist jeweils ein Spektrum einer Dichte zusammen mit dem Spektrum bei nächst niedrigerer Dichte, um den direkten Vergleich zu ermöglichen. a) zeigt zwei Spektren nahezu identischer Dichte aus zwei unterschiedlichen Messreihen (BRISP, IN4). Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen eines Drei-Lorentz-Spektrums unter Berücksichtigung der Energieauflösung. Die aus diesen Anpassungen erhaltenen Parameter sind in Abbildung 5.4 dargestellt.



## 5.1 Dichteabhängigkeit des dynamischen Streugesetzes im Bereich kleinerer Impulsüberträge

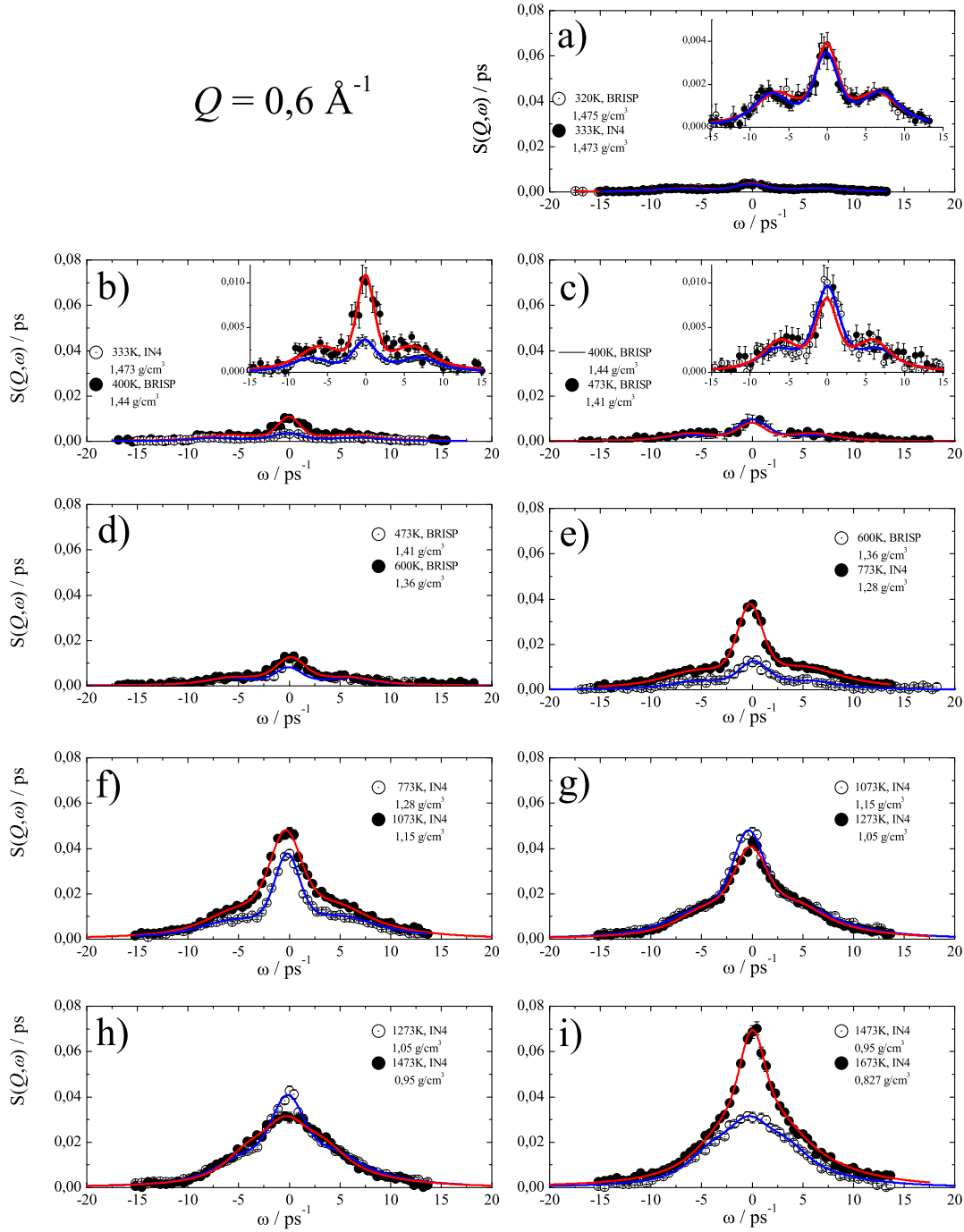


Abbildung 5.3: Variation des  $S(Q, \omega)$ -Spektrums bei  $Q = 0,6 \text{ \AA}^{-1}$  mit Dichte und Temperatur. Dargestellt ist jeweils ein Spektrum einer Dichte zusammen mit dem Spektrum bei nächst niedrigerer Dichte, um den direkten Vergleich zu ermöglichen. a) zeigt zwei Spektren nahezu identischer Dichte aus zwei unterschiedlichen Messreihen (BRISP, IN4). Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen eines Drei-Lorentz-Spektrums unter Berücksichtigung der Energieauflösung. Die aus diesen Anpassungen erhaltenen Parameter sind in Abbildung 5.4 dargestellt.

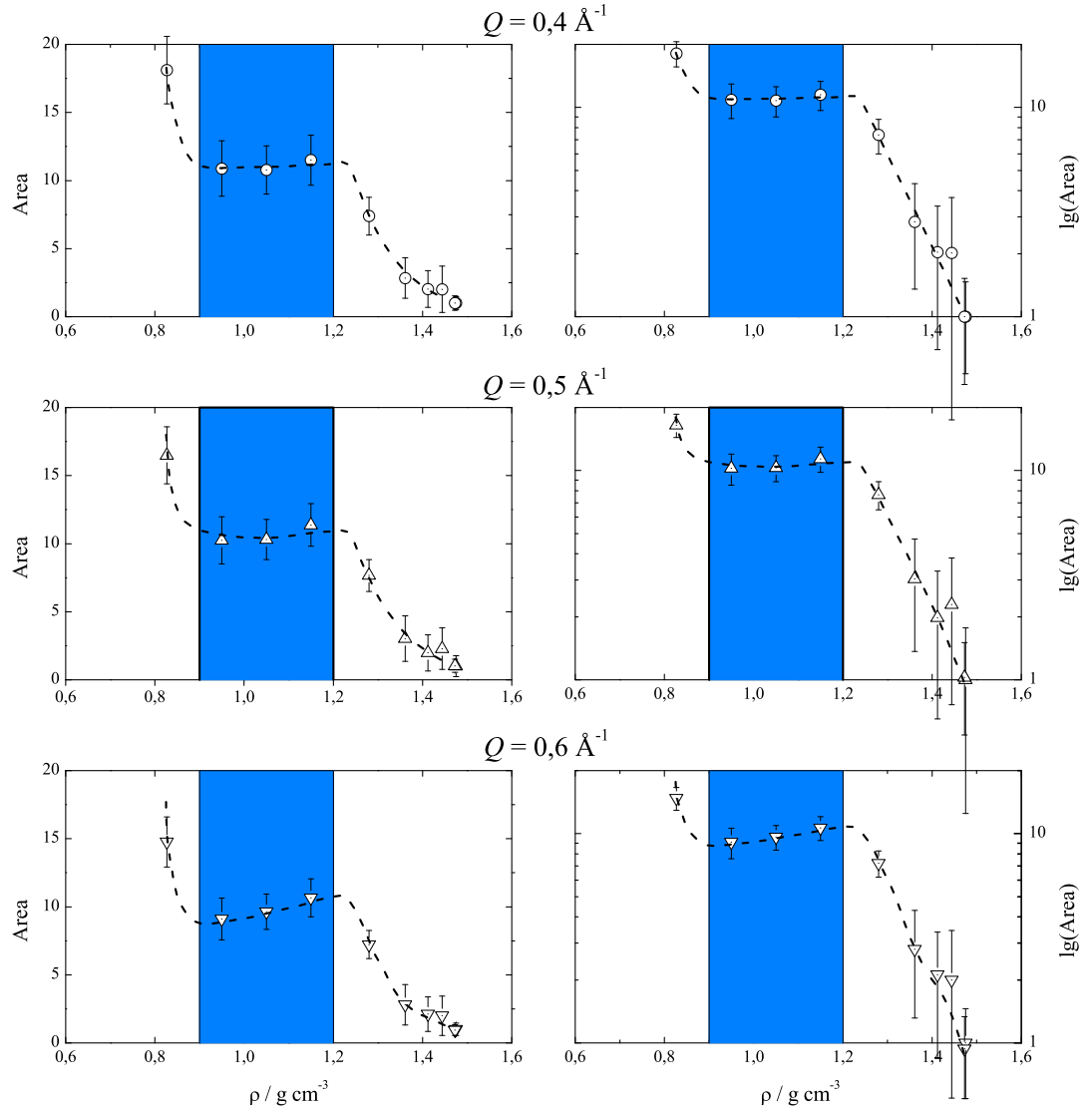


Abbildung 5.4: Dichteabhängigkeit der integralen Intensitäten des dynamischen Strukturfaktors von flüssigem Rubidium bei verschiedenen Impulsüberträgen zwischen  $0,4 \text{ \AA}^{-1}$  und  $0,6 \text{ \AA}^{-1}$  in linearer (links) und halblogarithmischer (rechts) Auftragung.

Seitenbanden bestimmt werden. Die aus den Anpassungen erhaltenen und mit den jeweiligen Auflösungsfunktionen gefalteten Modell-Streugesetze sind in den Abbildungen 5.1-5.3 als durchgezogene Linien in den einzelnen Spektren mit abgebildet. Man erkennt dort, dass dieses sehr einfache Modell gut mit den experimentellen Daten übereinstimmt, die prinzipielle Dichteabhängigkeit des Streugesetzes gut beschreibt und damit offensichtlich gut für eine genauere Intensitätsanalyse geeignet ist.

Die aus den Anpassungen erhaltenen Ergebnisse, sind in Form der Dichteabhängigkeit der einzelnen Fitparameter in den Abbildungen 5.5 a-e dargestellt. In den Abbildungen fällt auf, dass sich die Spektren unterhalb von  $1,2 \text{ g cm}^{-3}$  offensichtlich besonders gut mit dem Drei-Lorentz-Modell beschreiben lassen, da die Fehlerbalken aller Parameter hier noch vergleichsweise klein sind. Bei niedrigeren Dichten wird es hingegen zunehmend schwieriger, die Modellfunktion sinnvoll so anzupassen, dass die Parameter eine eindeutige Funktionalität aufweisen, was sich an dem größer werdenden Fehlerbalken erkennen lässt.

In den Spektren bei  $0,4 \text{ Å}^{-1}$ ,  $0,5 \text{ Å}^{-1}$  und  $0,6 \text{ Å}^{-1}$  beobachtet man zwischen Schmelzpunktdichte und  $1,2 \text{ g cm}^{-3}$ , dass die Anregungsfrequenz der kollektiven Moden in allen Fällen zunächst kontinuierlich abnimmt. Gleichzeitig findet man einen Anstieg der integralen Intensität  $A_S$  und eine Zunahme der Halbwertsbreiten. Auch die Intensität der quasielastischen Linie nimmt -wie bereits zuvor bemerkt wurde- in diesem Dichtebereich zu, allerdings beobachtet man hier in allen Fällen eine Verringerung der Halbwertsbreite  $z_0$ .

Bei allen drei  $Q$ -Werten zeigen alle Parameter wieder sehr deutlich Änderungen ihres Verhaltens, sobald der Dichtebereich zwischen  $1,2 \text{ g cm}^{-3}$  und  $0,9 \text{ g cm}^{-3}$  erreicht wird (blau schraffierter Bereich in den einzelnen Grafiken): Bei  $0,4$  und  $0,5 \text{ Å}^{-1}$  bleibt die Modenfrequenz dort im Rahmen des Fehlers in etwa konstant und nimmt erst bei noch weiterer Expansion weiter ab. Bei  $0,6 \text{ Å}^{-1}$  wird unterhalb von  $1,2 \text{ g cm}^{-3}$  zumindest eine von höheren Dichten deutlich verschiedene Dichteabhängigkeit der Frequenz beobachtet.

Die integrale Modenintensität  $A_S$  sinkt im interessierenden Dichtebereich bei allen drei  $Q$ -Werten sehr deutlich ab, ebenso die Halbwertsbreite.

Die integrale Intensität der Zentrallinie  $A_0$  nimmt bei  $0,4 \text{ Å}^{-1}$  über den gesamte Dichtebereich einfach linear zu. Ebenso bei  $0,5 \text{ Å}^{-1}$  jedoch findet man hier beim Unterschreiten von  $1,2 \text{ g cm}^{-3}$  zumindest eine geringer Änderung der Steigung. Bei  $0,6 \text{ Å}^{-1}$  ist diese Änderung dramatisch: Bei hohen Dichten erkennt man einen deutlichen Anstieg, während  $A_0$  im Bereich zwischen  $1,2$  und  $0,9 \text{ g cm}^{-3}$  nahezu konstant bleibt.

Bei allen  $Q$ -Werten wächst die Halbwertsbreite der zentralen Linie  $z_0$  im Dichtebereich zwischen  $1,2$  und  $0,9 \text{ g cm}^{-3}$  stark an, und fällt bei weiterer Expansion wieder deutlich ab.

Alle Parameter zeigen demnach deutliche bis dramatische Veränderungen ihrer Dichteabhängigkeit, sobald der Bereich zwischen  $1,2$  und  $0,9 \text{ g cm}^{-3}$  durchlaufen wird. Das genaue Verhalten ist dabei bei unterschiedlichen  $Q$ -Werten durchaus verschieden, was jedoch auf die ausgeprägten  $Q$ -Abhängigkeiten der einzelnen Streugesetze zurückgeführt werden kann. Aus der genauen Analyse dieser  $Q$ -Abhängigkeiten gewinnt man normalerweise Informationen über die mikroskopische Dynamik des Systems. Hier soll

jedoch nur die Dichteabhängigkeit diskutiert werden, da eine zusätzliche Analyse der einzelnen Streugesetze den Rahmen der ohnehin umfangreichen Arbeit bei weitem sprengen würde.

### 5.1.2 Quantitative Analyse der Dichteabhängigkeit der Spektrenintensität des Strukturfaktormaximums

Wie bereits weiter oben erwähnt wurde, ist auch das Strukturfaktormaximum einer der ausgezeichneten Bereiche im Streugesetz. Es kann als Folge starker Nächst-Nachbar-Korrelationen interpretiert werden, und es stellt sich die Frage, ob auch hier auffällige Veränderungen der Dichteabhängigkeit beobachtet werden, sobald das flüssige Rubidium auf Dichten zwischen 1,2 und 0,9 g cm<sup>-3</sup> expandiert wird, also in den Zustandsbereich hinein, in dem der Wigner-Seitz Parameter Werte zwischen 5,0 und 5,5 Bohrschen Radien annimmt.

Abbildung 5.6 zeigt die einzelnen, bei verschiedenen Dichten erhaltenen Hauptmaxima von  $S(Q, \omega)$ , die im Rahmen dieser Arbeit gemessen wurden. Die genaue Lage des Strukturfaktormaximums  $Q_0$  nimmt mit abnehmender Dichte geringfügig ab, gezeigt sind die Spektren mit jeweils größter Amplitude um  $Q = 1,5 \text{ \AA}^{-1}$ , wobei die Abweichungen von diesem Wert jedoch sehr klein sind. Die Daten stammen ausschließlich aus IN4-Messungen, da wegen des eingeschränkten Winkelbereichs am Kleinwinkelspektrometer BRISP und der dort gewählten Einfallenergie nur Spektren bis ungefähr  $1,3 \text{ \AA}^{-1}$  aufgenommen werden konnten. Die roten Kurven in Abbildung 5.6 sind Anpassungen von Pseudo-Voigt Funktionen an die experimentellen Daten, die zur Parametrisierung der Messergebnisse vorgenommen wurden. Die folgenden diskutierten Eigenschaften des dynamischen Strukturfaktormaximums sind mit Hilfe dieser Parametrisierung berechnet worden. Man erkennt jedoch, dass die Übereinstimmung zwischen gerechneten und gemessenen Spektren sehr gut ist.

Abbildung 5.7 zeigt dieselben Spektren wie in Abbildung 5.6, jedoch sind diese zusätzlich als Funktion der Dichte dargestellt. Man erkennt dabei, dass die Spektren vor allem im Bereich hoher Dichte, in einem engen Dichtebereich 1,47 und 1,28 g cm<sup>-3</sup> sehr stark mit fortschreitender Expansion an Intensität verliert, während bei kleineren Dichten nur noch geringe Veränderungen zu beobachten sind. Dies wird in Abbildung 5.8 bestätigt, bei der die integralen Intensitäten der Spektren als Funktion der Dichten dargestellt sind. Die integrale Intensität von  $S(Q_0, \omega)$  entspricht dem Nullten Frequenzmoment des  $Q_0$ -Spektrums und ist damit mit dem Statischen Strukturfaktor  $S(Q_0)$  identisch. Dieser stellt ein Maß für die strukturelle Korrelation an der Stelle  $Q_0$  im reziproken Raum dar und spiegelt damit die Häufigkeit dieses Wellenvektors wider, der Wellenlängen im Bereich von Nächst-Nachbarabständen definiert.

In Abbildung 5.8 sind auch entsprechende Resultate aus anderen inelastischen Neutronen-Streuexperimenten am flüssigen Rubidium mit gezeigt<sup>[33,63,64]</sup>, um die Veränderungen über einen möglichst weiten Dichtebereich möglichst lückenlos zu erfassen.

Wie den Spektren der Abbildungen 5.7 und 5.8 bereits entnommen werden konnte, erkennt man auch hier, dass die integrale Spektrenintensität bei hoher Flüssigkeits-

## 5.1 Dichteabhängigkeit des dynamischen Streugesetzes im Bereich kleinerer Impulsüberträge

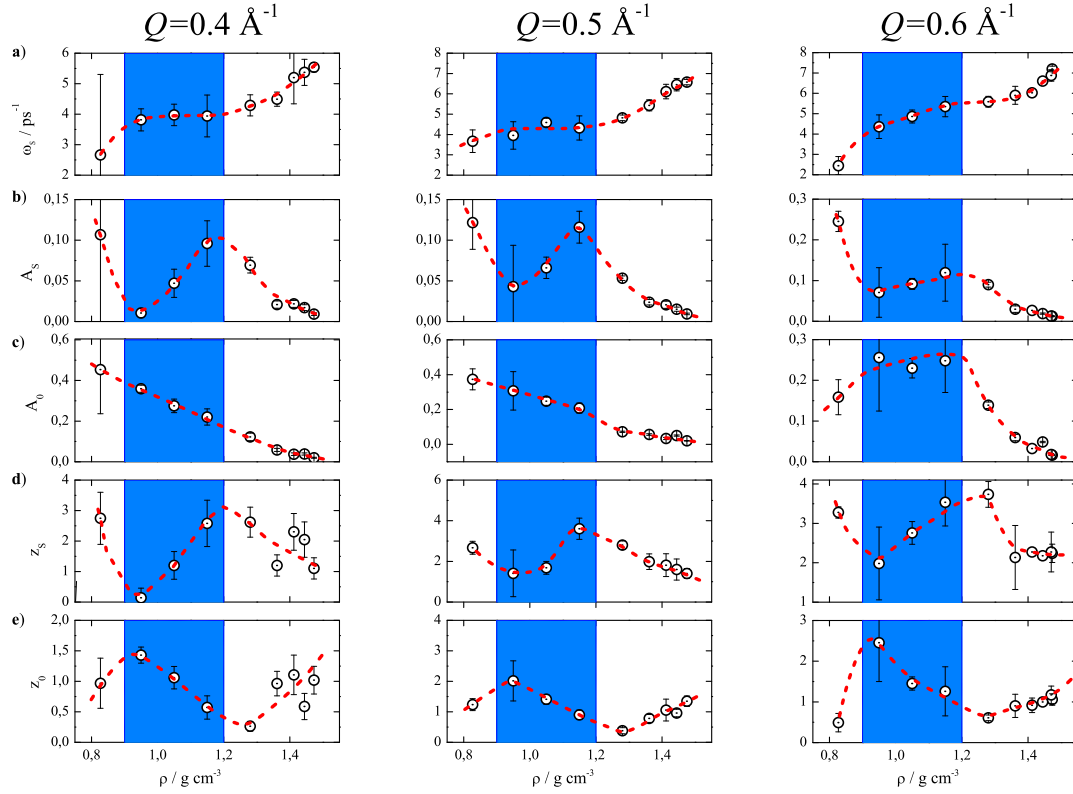


Abbildung 5.5: Dichteabhängigkeiten der Parameter eines Drei-Lorentz-Modells, das an die experimentellen Spektren angepasst wurde. Das Modell wurde während der Anpassung mit der jeweiligen experimentellen Energieauflösung gefaltet und dann durch Variation der Parameter an die Daten angepasst. Die dabei erhaltenen Funktionen sind als rote und blaue Linien in den Abb. 5.1- 5.3 gezeigt. Die dargestellte Parameter bedeuten:

- (a) Anregungsfrequenz  $\omega_S$ , (b) Anregungsamplitude  $A_S$ , (c) Zentrallinienamplitude  $A_0$ , (d) Breite der Anregung  $z_s$  und (e) Breite der Zentrallinie  $z_0$ .

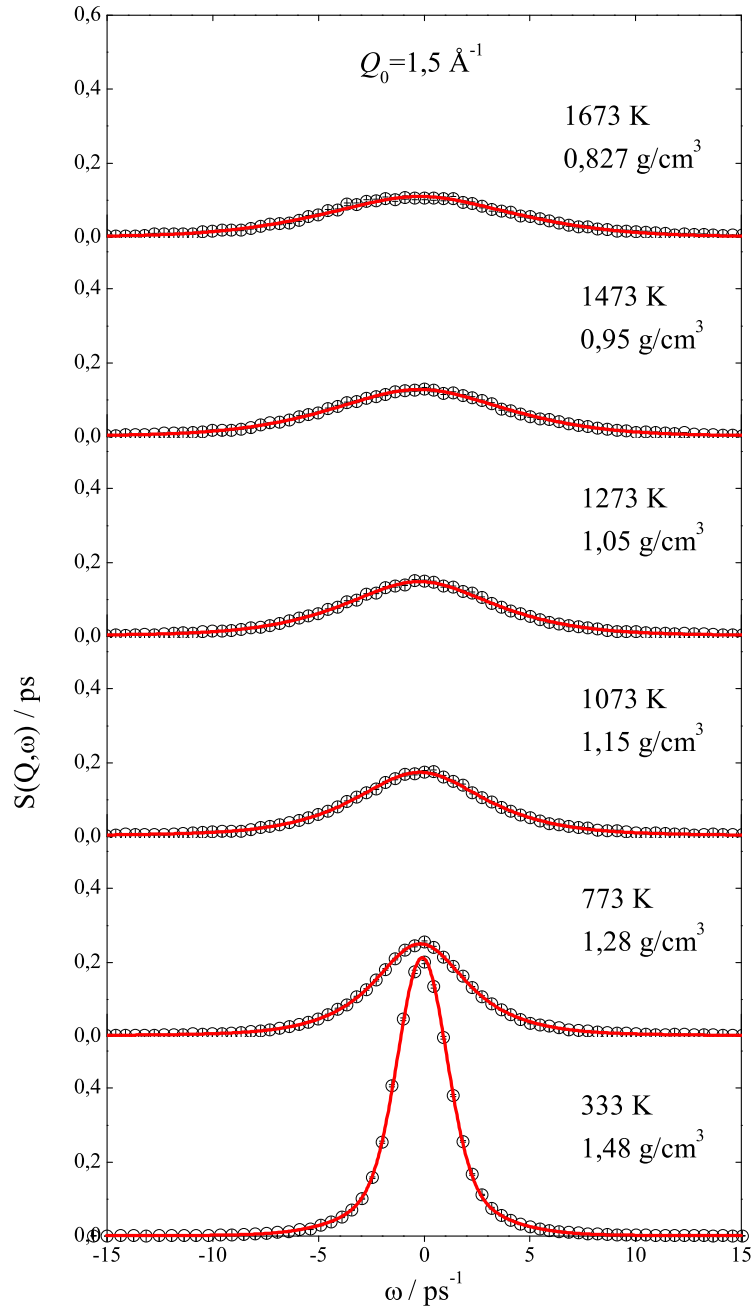


Abbildung 5.6: Spektren für  $Q \approx 1,5 \text{ \AA}^{-1}$ , der Lage des Hauptmaximums in  $S(Q, \omega)$ , bei verschiedenen, im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Dichten. Die Daten stammen ausschließlich aus Experimenten am Flugzeitspektrometer IN4, da der kinematische Bereich von BRISP nicht ausreicht, um das Strukturfaktormaximum von flüssigem Rubidium zu untersuchen. Die roten Kurven wurden aus Anpassungen von Pseudo-Voigt-Funktionen an die verschiedenen Spektren erhalten.

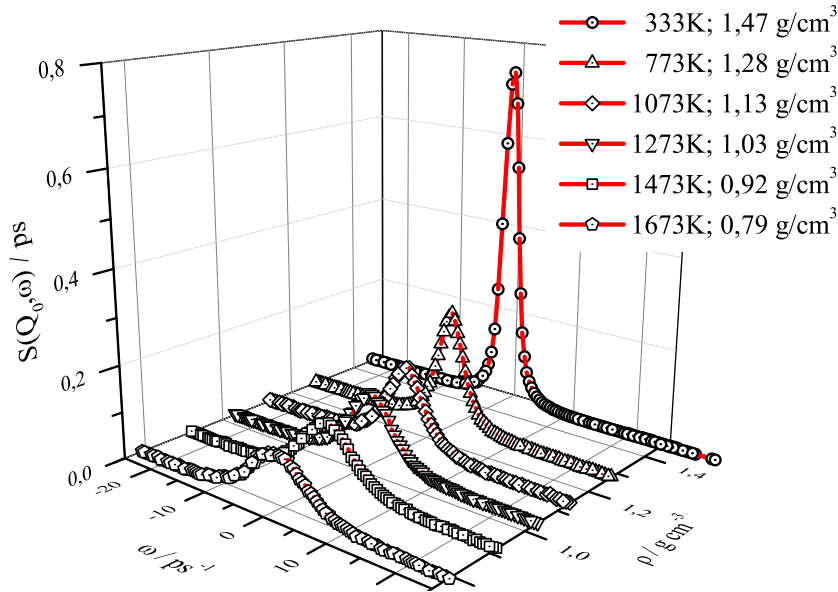


Abbildung 5.7: Dichteabhängigkeit des  $S(Q, \omega)$ -Maximums bei  $Q \approx 1,5 \text{ \AA}^{-1}$ . Man erkennt, dass sich die Spektrenintensität in dem engen Dichteintervall zwischen  $1,48$  und  $1,2 \text{ g cm}^{-3}$  deutlich stärker ändert als im gesamten Bereich bei kleineren Dichten.

dichte deutlich schneller mit der Expansion abnimmt als bei niedriger Dichte. Der Übergang zwischen den unterschiedlichen Dichteabhängigkeiten findet dabei wieder genau zwischen  $1,2$  und  $1,3 \text{ g cm}^{-3}$  statt, also genau in der Dichteregion, in der von theoretischer Seite eine Instabilität des Elektronengases vorhergesagt wurde (blau unterlegter Bereich in Abbildung 5.8). Die Abbildung zeigt auch noch einmal deutlich die Bedeutung der hier durchgeführten Messungen auf: Bisher existierten Daten aus inelastischen Streuexperimenten nur für den Bereich relativ hoher Dichte<sup>[33]</sup>, und für den Bereich relativ niedriger Dichte<sup>[63,64]</sup>. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen umfassen beide Dichtebereiche und verbinden sie. Damit ist erstmals eine lückenlose Darstellung der Dichteabhängigkeit der Dynamik des Rubidiums über fast seinen gesamten Flüssigkeitsbereich möglich. Die Daten offenbaren damit auch erstmals die drastischen Eigenschaftsveränderungen im Bereich einer „mittleren“ Dichte zwischen  $0,9$  und  $1,2 \text{ g cm}^{-3}$ , die bisher nie im Fokus der verschiedenen Untersuchungen an flüssigen Alkalimetallen gestanden hat.

Neben der integralen Intensität  $S(Q_0)$  besitzt aber auch der Maximalwert des  $Q_0$ -Spektrums  $S(Q_0, \omega = 0)$ , eine anschauliche Bedeutung, durch welche das dynamische Verhalten der Flüssigkeit am Wellenvektor  $Q_0$  charakterisiert wird. Dieser Wert stellt ein Maß für den Beitrag der Langzeitkorrelation auf dieser, dem Wellenvektor  $Q_0$  zugeordneten Längenskala dar. Seine Dichteabhängigkeit ist für die in Abbildung 5.8 gezeigten Daten in Abbildung 5.9 dargestellt.

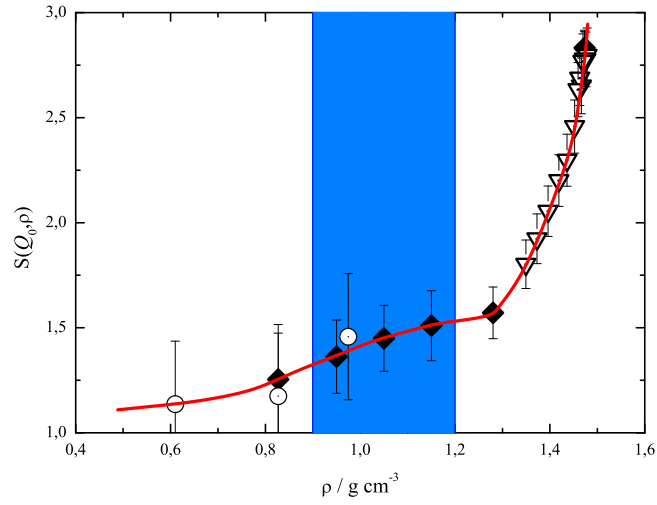


Abbildung 5.8: Dichteabhängigkeit der integralen Spektrenintensität des Strukturfaktormaximums bei  $Q \approx 1,5 \text{ \AA}^{-1}$ . Neben den Ergebnissen aus dieser Arbeit (◆, IN4) sind auch Daten aus anderen inelastischen Neutronenstreuxperimenten mit abgebildet: ∇ [33], ○ [63,64]. Die rote Linie fungiert als Orientierung. Man erkennt deutlich, wie sich die Dichteabhängigkeit der integralen Intensität im Bereich zwischen 1,2 und 1,3  $\text{g cm}^{-3}$  ändert.



## 5.1 Dichteabhängigkeit des dynamischen Streugesetzes im Bereich kleinerer Impulsüberträge

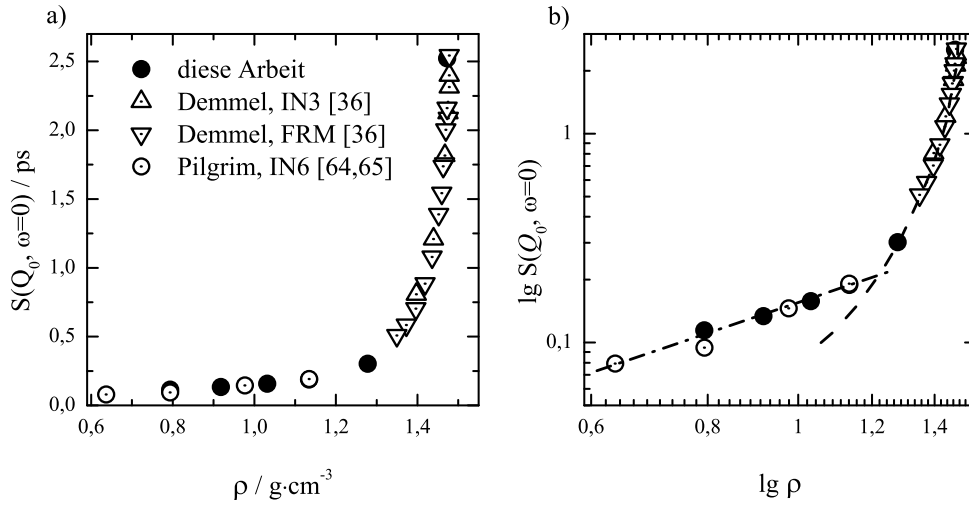


Abbildung 5.9: Dichteabhängigkeiten der Langzeitkorrelation am Wellenvektor  $Q \approx 1,5 \text{ \AA}^{-1}$ . Auch hier erkennt man deutlich, wie sich die Dichteabhängigkeit im Bereich zwischen  $1,2$  und  $1,3 \text{ g cm}^{-3}$  dramatisch verändert. Die rechte Abbildung zeigt eine doppelt logarithmische Auftragung, die Linien dienen als Orientierungshilfe, um den unterschiedlichen Verlauf der Kurven und die Änderungen im Verhalten bei  $\rho \approx 1,2 \text{ g cm}^{-3}$  zu verdeutlichen.

Analog zu den strukturellen Korrelationen in Abbildung 5.8 nimmt auch der Beitrag der Langzeitkorrelation von Schmelzpunktdichte kommend bereits bei geringer Expansion rapide ab. Die Dichteabhängigkeit folgt dabei einem Potenzgesetz, das selbst in der doppelt logarithmischen Auftragung in Abb. 5.9 b) nicht linear darstellbar ist. Bei kleineren Dichten ist die Dichteabhängigkeit des Korrelationsverlustes in guter Näherung linear und ändert sich bei weiterer Expansion nur noch wenig. Auch in Abbildung 5.9 sind wieder Ergebnisse aus anderen inelastischen Neutronenstreuexperimenten<sup>[33,63,64]</sup> mit dargestellt. Die in Abbildung 5.9 b) eingezeichneten Linien dienen als Orientierungshilfe um den Verlauf der Kurven in den beiden Dichtebereichen zu verdeutlichen und um den Übergang bei  $\rho \approx 1,2 \text{ g cm}^{-3}$  hervorzuheben.

Eine weitere Größe zur Beschreibung der mikroskopischen Dynamik mit Wellenvektor  $Q_0$  ist die Halbwertsbreite der in den Abbildungen 5.6 und 5.7 dargestellten Spektren. Sie kann als ein Maß für die Lebensdauer der unmittelbaren Nächst-Nachbarumgebung um ein zentrales Flüssigkeitsatom herum betrachtet werden, die umgekehrt proportional zur Halbwertsbreite ist. Von hoher Dichte kommend nimmt die Halbwertsbreite mit zunehmender Expansion kontinuierlich ab. In der linearen Darstellung (Abb. 5.10 a)) ist die Veränderung beim Durchlaufen des Dichtebereichs zwischen  $1,2$  und  $0,9 \text{ g cm}^{-3}$  nur schwach zu erkennen, sie offenbart sich jedoch in der doppelt logarithmischen Auftragung in Abbildung 5.10 b). Die eingezeichneten Orientierungslinien verdeutlichen auch hier, dass sich die Dichteabhängigkeit der Halbswertbreite, und damit der Lebensdauer der Nächstnachbarumgebung markant verändert, sobald der genannte Dichtebereich erreicht wird.

Während die mittlere Lebensdauer der Koordinationssphäre um ein Rubidium Atom im Dichtebereich zwischen Schmelzpunkt und etwa  $1,2 \text{ g cm}^{-3}$  sehr stark mit der Expansion der Flüssigkeit abnimmt, ändert sich diese Größe unterhalb von etwa  $0,9 \text{ g cm}^{-3}$  deutlich langsamer. Bei der geringen Expansion von  $1,48 \text{ g cm}^{-3}$  am Schmelzpunkt auf  $1,2 \text{ g cm}^{-3}$  nimmt die Halbwertsbreite um einen Faktor 10 zu. Dies entspricht einer Verkürzung der mittleren Lebensdauer einer Nächst-Nachbar Koordinationssphäre von ca. 6 Pikosekunden auf etwa 0,6 Pikosekunden. Bei weiterer Dichteerniedrigung auf etwa  $0,6 \text{ g cm}^{-3}$ , also einer Expansion um immerhin einen Faktor 2, nimmt die Lebensdauer ebenfalls um etwas mehr als einen Faktor zwei, auf etwa 2,6 Pikosekunden ab. Auch hier offenbart sich also eine deutliche Veränderung in der Dichteabhängigkeit einer wichtigen dynamischen Größe des flüssigen Rubidiums.

## 5.2 Diskussion der Ergebnisse

In den vorausgegangenen Abschnitten wurde gezeigt, dass sich die Dichteabhängigkeit des Dynamischen Streugesetzes von flüssigem Rubidium dramatisch verändert, sobald bei der Expansion des flüssigen Metalls Dichten zwischen  $1,2$  und  $0,9 \text{ g cm}^{-3}$  erreicht werden. Diese Zustände entsprechen, wie in der Einleitung bereits beschrieben wurde, Wigner-Seitz Parametern zwischen 5,0 und 5,5 Bohrschen Radien und damit Flüssigkeits- und Elektronendichten, in dem quantentheoretische Arbeiten eine mechanischen Instabilität des Elektronengases vorhergesagt haben. Es liegt daher nahe,

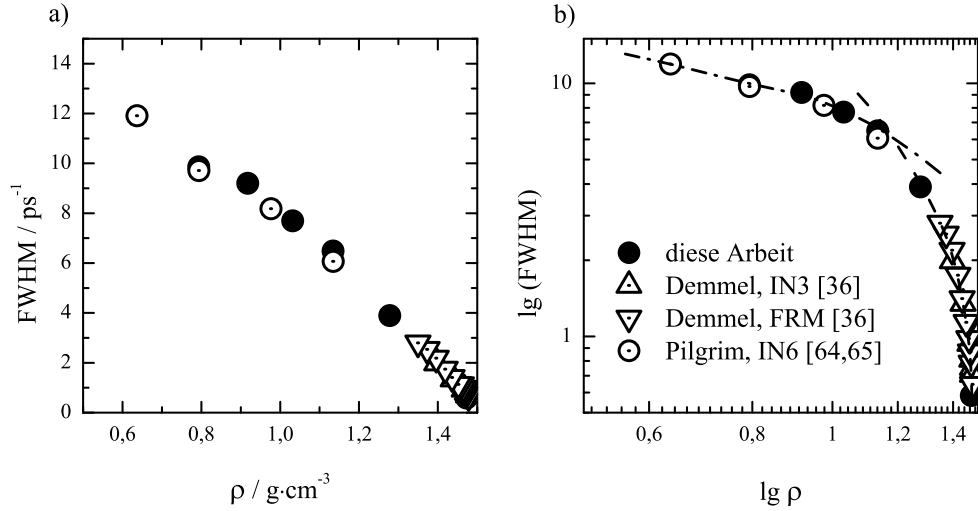


Abbildung 5.10: Dichteabhängigkeiten der Langzeitkorrelation am Wellenvektor  $Q \approx 1,5 \text{ \AA}^{-1}$ . Auch hier erkennt man deutlich, wie sich das Verhalten im Bereich zwischen  $1,2$  und  $1,3 \text{ g cm}^{-3}$  dramatisch verändert. Die rechte Abbildung zeigt eine doppelt logarithmische Auftragung, die Linien dienen als Orientierungshilfe, um den unterschiedlichen Verlauf der Kurven zu verdeutlichen.

die beobachteten Veränderungen der Dichteabhängigkeit mit eben jener Instabilität in Verbindung zu bringen. Um die physikalischen Ursachen hinter diesen Beobachtungen zu verstehen, soll im Folgenden versucht werden, die in Kapitel 5.1 beschriebenen Dichteabhängigkeiten des Dynamischen Strukturfaktors in einem anschaulichen mikroskopischen Bild zu deuten.

### 5.2.1 Flüssiges Rubidium bei höherer Dichte ( $\rho > 1,2 \text{ g cm}^{-3}$ )

Betrachtet man zunächst die mit der Expansion des flüssigen Metalls beobachtete Veränderung der kollektiven Dynamik im Bereich höherer Dichten, also bei einer Expansion auf Werte bis maximal  $1,15 \text{ g cm}^{-3}$  ( $1037 \text{ K}$ ), so kann man das beobachtete Verhalten zumindest qualitativ sehr gut als Folge der thermischen Expansion einer einfachen monoatomaren, isotropen Flüssigkeit interpretieren: In diesem Zustandsbereich lassen sich die thermodynamischen und die Transporteigenschaften flüssiger Alkalimetalle noch gut mit Hilfe spezieller Paarpotentiale, sogenannter Pseudopotentiale, beschreiben. Die Dichteabhängigkeit dieser Wechselwirkungen erfolgt ausschließlich über eine schwache Dichteabhängigkeit des Fermi-Wellenvektors und kann damit im betrachteten Dichtebereich in erster Näherung vernachlässigt werden. Die Pseudopotentiale, die für flüssiges Rubidium in Schmelzpunktnähe mit Hilfe der Pseudopotentialtheorie berechnet wurden<sup>[65]</sup> zeigen, dass die Potentialtiefe unter diesen Bedingungen nur etwa  $800 \text{ K}$  beträgt, was noch nicht einmal der zweieinhalbfachen thermischen

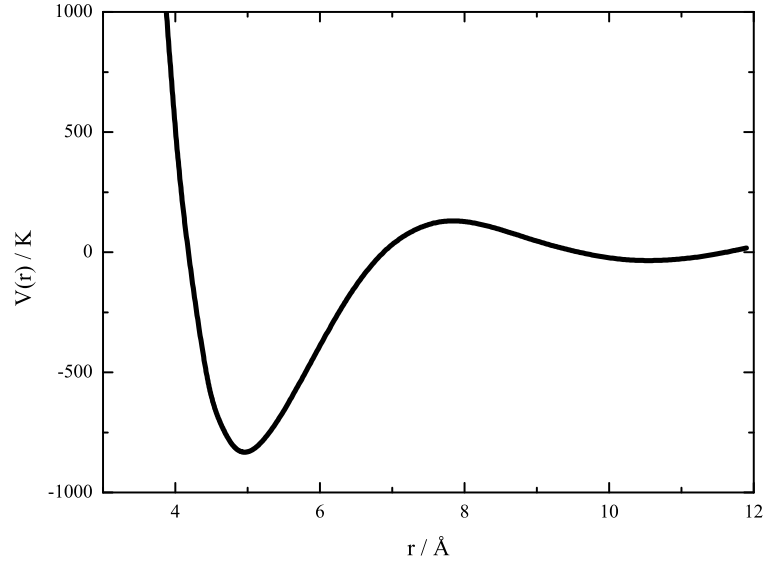


Abbildung 5.11: Effektives Paarpotential für flüssiges Rubidium, wie es im Rahmen der Pseudopotentialtheorie berechnet wurde<sup>[65]</sup>, und mit dem die strukturellen und dynamischen Eigenschaften des dichten Rubidiums sehr gut reproduziert werden können. Man erkennt, dass die Potentialtiefe nur etwa das 2,5-fache der thermischen Energie am Schmelzpunkt entspricht.

Energie der Schmelzpunkttemperatur entspricht. Bei der Expansion des flüssigen Metalls auf  $1,15 \text{ g cm}^{-3}$  ist jedoch bereits eine Temperatur von 1073 K nötig. Ein entsprechend großer Anteil der Atome befindet sich dann in den oberen Bereichen des Paarpotentialtopfes. Abbildung 5.11 zeigt ein solches effektives Paarpotential<sup>[65]</sup>. Da das Potential stark asymmetrisch ist, bedeutet dies, dass die mittleren rücktreibenden Kräfte zwischen den Atomen schwächer werden, je mehr Atome sich mit zunehmender Temperatur und sinkender Dichte im oberen Bereich des Potentialtopfes befinden, da diese Kräfte proportional zur negativen Ableitung des attraktiven Potentialastes sind. Im Bild des harmonischen Oszillators heißt das, dass die mittlere Kraftkonstante zwischen benachbarten Atomen kleiner wird, was zweifellos auch eine Abnahme der Modenfrequenz zur Folge haben muss, so wie dies in Abb. 5.5 a) beobachtet wird.

Parallel zur Abnahme der Modenfrequenz beobachtet man im selben Dichtebereich einen deutlichen Anstieg der Phononen-Amplituden  $A_S$  (Abb. 5.5 b)). Offensichtlich nimmt die Zahl der Phononen mit zunehmender thermischer Expansion stark zu. Hier lässt sich zumindest abschätzen, ob solch eine Zunahme für den Fall einer „einfachen“ Flüssigkeit, wie sie für diesen Dichtebereich vorausgesetzt werden soll, zu erwarten wäre:

Bei Phononen handelt es sich statistisch gesehen um Bosonen, die ähnlich wie Photonen keiner Teilchenzahlerhaltung unterliegen. Die Zahl der Phononen nimmt daher mit

der Temperatur zu. Die thermische Besetzung der Phononen-Schwingzustände  $\hbar\omega$  wird in diesem Fall durch eine einfache Bose-Einstein Beziehung ohne Berücksichtigung der Teilchenzahlkonstanz beschrieben:

$$f_{BE}(\omega, T) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}. \quad (5.3)$$

Wegen der infinitesimal dicht zusammenliegenden Phononezustände kann die Schwingungsenergie  $\hbar\omega$  in Gl. 5.3 als kontinuierliche Variable angesehen werden. Die statistische Häufigkeit eines Phononen-Schwingzustands ist aber auch proportional zur Entartung dieses Zustands und damit proportional zum Wert der Phononen-Zustandsdichte  $g(\omega)$ . Damit wird die statistische Häufigkeit der Phononen auch eine Funktion des Volumens, bzw. der Teilchenzahldichte. Das Produkt  $g(\omega) \cdot f_{BE}(\omega, T)$  besitzt genau wie das Streugesetz  $S(Q, \omega)$  die Einheit einer Zeit (ps). Bei einer Temperatur  $T$  ergibt sich somit die Zahl der Phononen einer Frequenz  $\omega'$  im Intervall  $\omega$  und  $\omega + d\omega$  aus dem Integral über das entsprechende Frequenzintervall, was sich folgendermaßen formulieren lässt:

$$\begin{aligned} N_{Ph}(\omega', T) &= \int_{\omega_{min}}^{\omega + d\omega} g(\omega) \cdot f_{BE}(\omega, T) d\omega \\ &= \int_0^{\omega_{max}} \delta(\omega - \omega') \cdot g(\omega) \cdot f_{BE}(\omega, T) d\omega \\ &= g(\omega') \cdot f_{BE}(\omega', T). \end{aligned} \quad (5.4)$$

Formal wird der letzte Ausdruck hinter dem Gleichheitszeichen dann dimensionslos. Die so berechnete Phononenzahl  $N_{Ph}(\omega', T)$  sollte dann direkt proportional zur Fläche  $A_S(T)$  eines Phononenpeaks mit Frequenzschwerpunkt  $\omega'$  bei derselben Temperatur sein, was ebenfalls eine dimensionslose Größe darstellt :

$$N_{Ph}(\omega, T) \propto A_S(\omega, T). \quad (5.5)$$

Für die Berechnung von Gl. 5.4 bei unterschiedlichen thermodynamischen Zuständen bietet sich die Verwendung der Debye-Zustandsdichte  $g_D(\omega)$  an, da sie zum einen für isotrope Systeme hergeleitet wurde und zum anderen relativ leicht zu handhaben ist:

$$g(\omega) = \frac{g_D(\omega)}{N} = 9 \cdot \frac{\omega^2}{\omega_D^3}. \quad (5.6)$$

In Gleichung 5.6 wurde die Debye-Zustandsdichte für ihre Verwendung in Gl. 5.4 auf die Zahl der Probenatome normiert. Dies erscheint sinnvoll, da das dort erhaltene Resultat mit der Fläche des Phononenpeaks aus dem Streugesetz verglichen werden soll,

das ebenfalls auf die Zahl an Probenatomen normiert ist. Sie entspricht in dieser Form der Debye-Zustandsdichte pro Atom eines Systems mit Teilchenzahl  $N$  und einem Volumen von einem Kubikzentimeter.  $\omega_D$  in Gleichung 5.6 bezeichnet die sogenannte Debye-Frequenz, die Maximalfrequenz der Phononen-Dispersionsrelation. Ihr Wert ist im Rahmen der Debye-Theorie durch die Dichte und Ausbreitungsgeschwindigkeit der Phononen festgelegt. Sie kann für die einzelnen Temperaturen aus den gemessenen Phononen-Dispersionsrelationen erhalten werden.

Die Maximalfrequenz der Dispersionsrelationen liegt beim flüssigen Rubidium bei einem Impulsübertrag von etwa  $0,8 \text{ \AA}^{-1}$ . Da dieser Bereich beim Flugzeitspektrometer IN4 aus technischen Gründen nicht zugänglich war, können die Debye-Frequenzen nur aus den BRISP-Daten, und damit nur bis zu thermischen Bedingungen von 600 K direkt aus den experimentellen Daten abgelesen werden. Da hier aber der Anstieg der Phononenzahlen bis zu einer Dichte von  $1,15 \text{ g cm}^{-3}$  und einer Temperatur von 1073 K untersucht werden soll, muss ein anderer Weg zur Bestimmung der benötigten Debyefrequenzen eingeschlagen werden. Zu diesem Zweck wurde auf  $S(Q, \omega)$ -Daten zurückgegriffen, die von Pilgrim und Mitarbeitern bereits vor einigen Jahren mit Hilfe der inelastischen Röntgenstreuung am flüssigen Natrium erhalten wurden<sup>[66]</sup>. Dabei konnten ebenfalls verschiedene Dichten dieses flüssigen Alkalimetalls untersucht werden, allerdings nur entlang eines deutlich kleineren Dichtebereichs als in dieser Arbeit. Flüssige Alkalimetalle gehorchen sehr gut dem Gesetz korrespondierender Zustände. Dies bedeutet, dass dichte- und temperaturabhängige Eigenschaften aller Alkalimetalle so skaliert werden können, dass diese auf einer Kurve zusammenfallen. Man kann leicht zeigen, dass sich auch die Phononen-Dispersionsrelationen verschiedener flüssiger Alkalimetalle auf diese Art skalieren lassen, wenn man  $\omega/\omega_{max}$  gegen  $Q/Q_0$  aufträgt. Dabei bedeutet  $\omega_{max}$  das Maximum der jeweiligen Dispersionsrelation und  $Q_0$  bezeichnet den jeweiligen Wert des Impulsübertrages am Strukturfaktormaximum. Resultate, die bei sehr unterschiedlichen Dichten erhalten wurden, lassen sich bei den Alkalimetallen sehr gut skalieren, indem man sie als Funktion der auf ihren kritischen Wert reduzierten Dichte  $\rho/\rho_{krit.}$  aufträgt. In Tabelle 5.1<sup>[66]</sup> sind die Maxima der Dispersionsrelation für flüssiges Natrium bei verschiedenen Bedingungen zusammen mit den zugehörigen Temperaturen und Dichten angegeben. Mit angegeben sind auch die jeweiligen reduzierten Dichten sowie die auf das Dispersionsmaximum bei Schmelztemperatur normierten Maxima der jeweiligen Dispersionsrelationen. Für Rubidium sind für den in diesem Kapitel behandelten Dichtebereich ebenfalls entsprechende Daten angegeben. In Abbildung 5.12 sind die reduzierten Maximalfrequenzen für beide Metalle als Funktion der reduzierten Dichte aufgetragen. Die schwarzen Kreise repräsentieren dabei die Daten des flüssigen Natriums<sup>[66]</sup>, während die roten Kreise mit Fehlerbalken die im Rahmen dieser Arbeit an BRISP erhaltenen Werte für Rubidium wiedergeben. Man erkennt, dass rote und schwarze Kreise -also Debyefrequenzen für Natrium und Rubidium- in dieser Darstellung -im Rahmen des experimentellen Fehlers- gut auf einer Kurve zusammenfallen. Die rot gestrichelte Linie entspricht einer angemessenen Ausgleichskurve durch die Na- und Rb-Messdaten. Sie entspricht somit der skalierten Dichteabhängigkeit der Debyefrequenzen aller flüssigen Alkalimetalle. Aus dieser Ausgleichskurve können nun skalierte Maximalfrequenzen abgelesen werden, die nicht ex-

Tabelle 5.1: Maximalfrequenz  $\omega_{max}$  der Dispersionsrelationen von flüssigem Natrium und Rubidium bei verschiedenen thermodynamischen Zuständen. Mit angegeben sind die auf die kritische Dichte reduzierten Dichten und die auf die Maximalfrequenzen unter Schmelzpunktbedingungen normierten Maximalfrequenzen  $\omega_{max}/\omega_{max,MP}$ . Die mit einem \* versehenen Daten wurden aus der Ausgleichskurve in Abb. 5.12 abgelesen bzw. berechnet

fl. Natrium ( $\rho_{krit.} = 0,175 \text{ g cm}^{-3}$ [8])					fl. Rubidium ( $\rho_{krit.} = 0,29 \text{ g cm}^{-3}$ )				
$T$	$\rho$	$\omega_{max}$	$\frac{\rho}{\rho_{krit.}}$	$\frac{\omega_{max}}{\omega_{max,MP}}$	$T$	$\rho$	$\omega_{max}$	$\frac{\rho}{\rho_{krit.}}$	$\frac{\omega_{max}}{\omega_{max,MP}}$
K	$\text{g cm}^{-3}$	$\text{ps}^{-1}$			K	$\text{g cm}^{-3}$	$\text{ps}^{-1}$		
388	0,924	19,49	5,28	1	320	1,475	8,14	5,08	1
773	0,833	16,91	4,76	0,87	400	1,444	7,3	4,98	0,89
1073	0,764	14,06	4,36	0,72	473	1,412	7,61	4,87	0,93
1173	0,741	13,49	4,23	0,69	600	1,361	6,79	4,69	0,85
1273	0,715	13,04	4,08	0,67	773	1,28	5,97*	4,41	0,733*
					1073	1,15	5,37*	3,96	0,664*

perimentell zugänglich waren, wie z.B. für 773 K/1,28  $\text{g cm}^{-3}$  und 1073 K/1,15  $\text{g cm}^{-3}$  (rote Dreiecke bei  $\rho/\rho_{krit.} = 4,41$  und  $\rho/\rho_{krit.} = 3,97$ ). Da die Maximalfrequenz der Dispersionsrelation am Schmelzpunkt bekannt ist ( $\omega_{max,MP} = 8,14 \text{ ps}^{-1}$ ), können so die Debyefrequenzen für diese Bedingungen ermittelt werden (mit \* versehene Daten in Tabelle 5.1).

Der blau unterlegte Bereich in Abbildung 5.12 deutet wieder den Dichtebereich an, in dem eine Instabilität des Elektronengases erwartet wird. Die von Pilgrim und Mitarbeitern bereits vor etlichen Jahren gemessenen Natriumdaten<sup>[66]</sup> deuten offensichtlich auch hier bereits an, dass die Debye'sche Maximalfrequenz der Dispersionsrelationen gegen einen konstanten Wert strebt, sobald dieser Zustandsbereich erreicht wird, ähnlich, wie dies auch die Phononenfrequenzen in den Abbildungen 5.5a) tun. Die hier beschriebenen Phänomene wurden demnach bereits vor etlichen Jahren beobachtet, aber damals weder zur Kenntnis genommen, noch in der richtigen Art und Weise interpretiert.

Auf der rechten Seite von Abbildung 5.13 sind Ausschnitte der Dispersionsrelationen des flüssigen Rubidiums für einige Flüssigkeitsdichten aufgetragen, wie sie sich aus den in Kapitel 5.1.1 diskutierten Spektren ergeben. Neben den Messergebnissen von Copley und Rowe<sup>[45]</sup> für Schmelzpunktbedingungen sind auch einige der in den Abbildungen 5.5a) gezeigten Phononenfrequenzen bei höheren Temperaturen mit aufgetragen. Die beiden fett dargestellten Punkte der Dispersionsrelationen für 773 K und 1073 K bei  $Q \approx 0,8 \text{ \AA}^{-1}$  entsprechen den aus Abbildung 5.12 erhaltenen Frequenzmaxima. Man erkennt, dass diese Abschätzung gut mit den Extrapolationen der jeweils für diese Temperaturen gemessenen Frequenzen übereinstimmen (rote und graue gestrichelte Linien). An dieser Stelle sei bemerkt, dass im Rahmen dieser Arbeit keine dezidierte Analyse der Dispersionsrelationen für die verschiedenen thermodynamischen Zustände

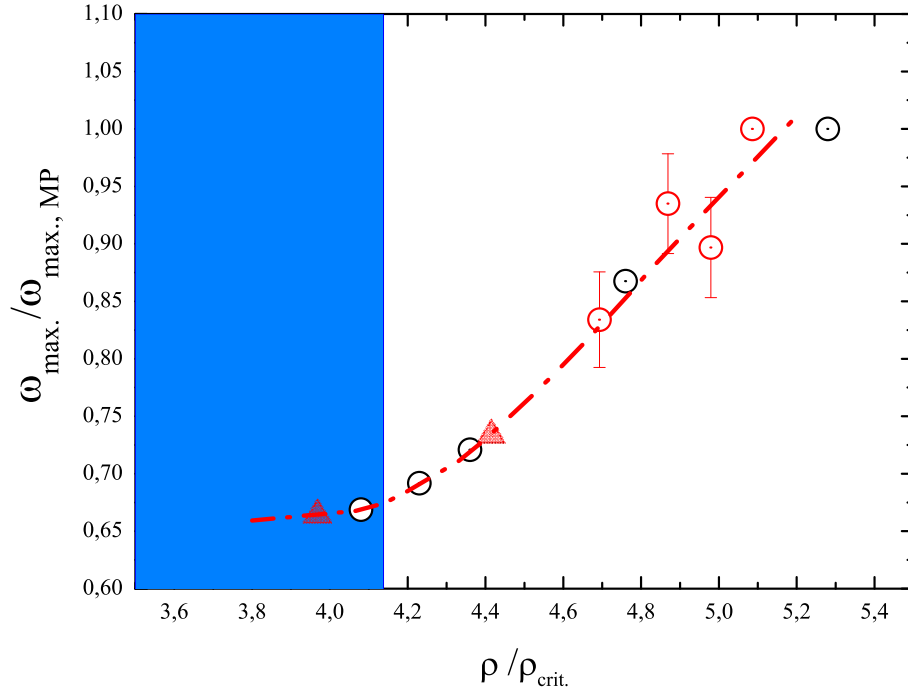


Abbildung 5.12: Maximalfrequenz der Dispersionsrelationen in flüssigem Natrium  $\circ$  [66] und Rubidium  $\circ$  normiert auf die Maximalfrequenz am jeweiligen Schmelzpunkt, aufgetragen als Funktion der auf die kritische Dichte skalierten Flüssigkeitsdichte. Die roten Dreiecke liegen bei reduzierten Dichten  $\blacktriangle$ , die den IN4-Messungen 773 K und 1173 K entsprechen. Der blau unterlegte Bereich markiert den Dichtebereich, in dem der Wigner-Seitz Parameter Werte zwischen 5,0 bis 5,5 Bohrschen Radien einnimmt.



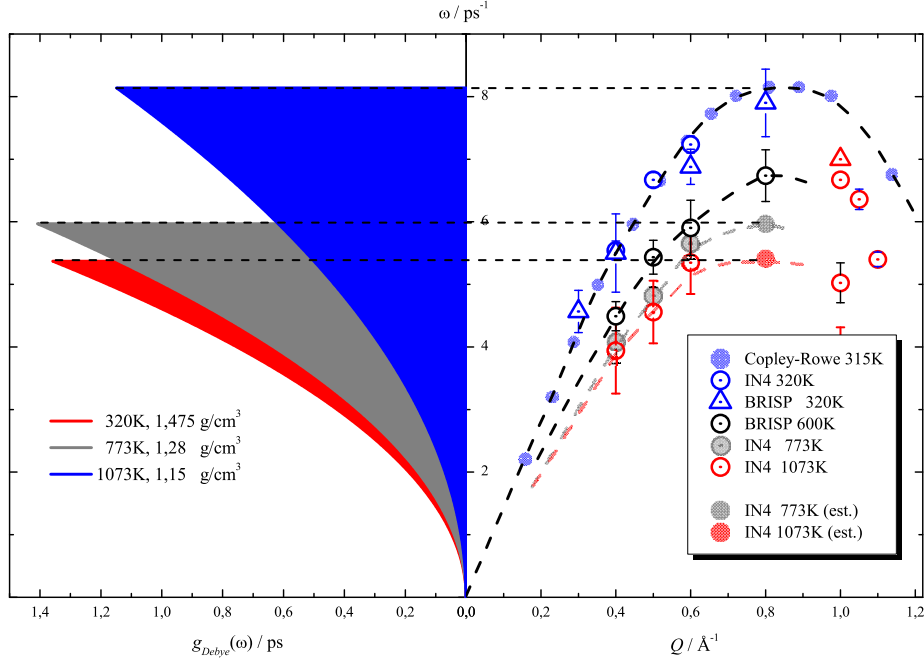


Abbildung 5.13: rechte Seite: Abschätzung der Dispersionsrelationen für einige, der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten, thermodynamische Zustände, wobei die in Kapitel 5.1 präsentierten Phononenfrequenzen verwendet wurden. Dicker roter und dicker grauer Punkt bei  $Q = 0,8 \text{ \AA}^{-1}$  entsprechen den aus Abb. 5.12 abgeschätzten Werten der Maximalfrequenzen bei  $T = 773 \text{ K}$  und  $T = 1073 \text{ K}$  (rote Dreiecke in Abb. 5.12). Sie sind in guter Übereinstimmung mit den Extrapolationen der jeweiligen Messwerte bei diesen Bedingungen (gestrichelte Linien). linke Seite: Debye-Zustandsdichten, die mit Hilfe der aus den Dispersionsrelationen entnommenen Maximalfrequenzen für 320 K, 773 K und 1073 K mit Hilfe von Gl. 5.6 berechnet wurden.

vorgenommen wurde. Die Analyse der erhaltenen Streugesetze soll sich im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich auf die Diskussion der Dichte- bzw. Temperaturabhängigkeit der in Kapitel 5.1 gezeigten Spektren bei den dort ausgewählten Impulsüberträgen beschränken. Prinzipiell, ist eine genaue Analyse der Dichteabhängigkeit der Phononen-Dispersionsreaktionen mit den in dieser Arbeit erhaltenen Daten zwar möglich und auch wünschenswert, die dazu nötigen zusätzlichen Analysen würden den Rahmen dieser Dissertation jedoch bei weitem sprengen.

Auf der linken Seite von Abbildung 5.13 sind die Debye-Zustandsdichten aufgetragen, wie sie sich unter Verwendung der aus der rechten Auftragung entnommenen Maximalfrequenzen aus Gl. 5.6 ergeben. Verwendet man diese Zustandsdichten in Gl. 5.4, so lässt sich die Zahl der Phononen als Funktion der Frequenz berechnen. Das Resultat dieser Berechnungen ist in Abbildung 5.14 für die Temperaturen 320 K, 773 K und 1073 K dargestellt.

Die berechneten  $N_{Ph}(\omega, T)$  -Kurven verlaufen bei allen Temperaturen in etwa linear mit der Frequenz, wobei die Steigung mit der Expansion, d.h. mit steigender Temperatur zunimmt (rechte Ordinate in Abbildung 5.14). Dies liegt daran, dass die Maximalfrequenzen bei allen Flüssigkeitszuständen (aber auch für festes Rubidium) vergleichsweise niedrig sind. Sie entsprechen charakteristischen Temperaturen  $\Theta_D$  zwischen 56 und 62 K. Das bedeutet, dass alle Phononenzustände bei den hier untersuchten Temperaturen voll angeregt sind. Die mit der Temperatur zunehmende Steigung der Funktionen  $N_{Ph}(\omega, T)$  ist damit im Wesentlichen die Folge der mit der Temperatur anwachsenden Phononenzahl.

Die Symbole in Abbildung 5.14 (linke Ordinate) entsprechen den in Abbildung 5.5 a) nach Impulsüberträgen zusammengefassten Frequenzen, die hier jedoch nach Temperatur (und Dichte) sortiert sind. Identische Symbole bezeichnen dabei identische Temperaturen. Man erkennt, dass Rechnung und Messung bei geeigneter Skalierung recht gut übereinstimmen. Das bedeutet, dass die durch Gleichung 5.5 gegebene Proportionalität zwischen integraler experimenteller Phononenintensität  $A_S(\omega, T)$  und berechneter Phononenzahl  $N_{Ph}(\omega, T)$  tatsächlich gegeben ist. Dies wiederum legt nahe, dass das flüssige Rubidium in diesem Zustandsbereich tatsächlich als einfache monoatomare völlig isotrope Flüssigkeit angesehen werden kann. Aus der in Abb. 5.14 gewählten Skalierung lässt sich ablesen, dass die berechneten Werte um einen Faktor  $45/0,15=300$  größer sind, als die aus den Streugesetzen erhaltenen Peakflächen  $A_S$ . Die so gefundene Proportionalitätskonstante ist durchaus sinnvoll. Sie wird mindestens die quantenmechanische Anregungswahrscheinlichkeit, also das entsprechende Übergangs-Matrixelement für die Phononenanregung enthalten, das jedoch a priori nicht bekannt ist. Die gute Übereinstimmung ist eigentlich überraschend, denn die Debye-Zustandsdichte kann die Situation in einem flüssigen Alkalimetall prinzipiell nicht korrekt wiedergeben. Debye ging in seiner Herleitung von einer völlig isotropen Ausbreitung der „Gitterschwingungen“ aus, die sich mit konstanter Geschwindigkeit durch ein Medium ausbreiten sollten. Während die erste Annahme für Flüssigkeiten sicherlich gut gilt, hängen die Modengeschwindigkeiten jedoch -ähnlich wie in Festkörpern- auch bei Flüssigkeiten stark vom Wellenvektor ab und zeigen eine ausgeprägte Dispersion. Damit wird ihre Ausbreitungsgeschwindigkeit eine Funktion des

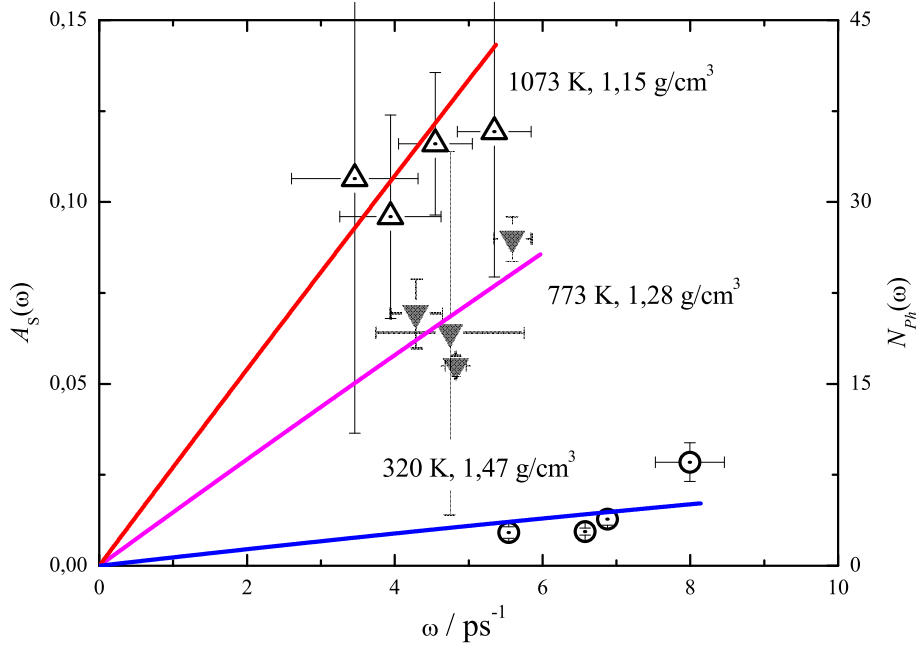


Abbildung 5.14: Berechnete Phononenzahl als Funktion der Frequenz (rechte Skala) für 320 K und  $1,47 \text{ g cm}^{-3}$  (blaue Kurve), 773 K und  $1,28 \text{ g cm}^{-3}$  (rose Kurve) und 1073 K und  $1,15 \text{ g cm}^{-3}$  (rote Kurve). Ebenfalls dargestellt sind die Flächen  $A_S$  unter den Phononenpeaks (linke Skala). Die Punkte bei den unterschiedlichen Bedingungen entsprechen jeweils den  $A_S$ -Werten der Abbildung 5.5b) für die  $Q$ -Werte 0,4; 0,5; 0,6 und  $1,0 \text{ \AA}^{-1}$ . Man erkennt, dass die berechnete Kurven den relativen Zuwachs an Phononen mit steigender Temperatur und sinkender Dichte gut wiedergeben. Bei geeigneter Auftragung zeigen die Rechnungen in allen Fällen einen um einen Faktor  $45/0,15=300$  höheren Wert als die experimentellen Befunde.

Wellenvektors  $Q$ . Das Debye-Modell ist daher vor allem für die Beschreibung von Systemen geeignet, bei denen die Debye-Temperatur viel höher ist, als die tatsächliche Temperatur, weil dann nur Moden angeregt sind, für welche die Debye-Näherung nicht dispergierender Moden in guter Näherung gilt. Wie weiter oben bereits aufgeführt wurde, trifft diese Situation beim Rubidium aber gerade nicht zu. Vor diesem Hintergrund ist es daher -wie gesagt- eher überraschend, dass das Debye-Modell den relativen Anstieg der Phononenintensität mit zunehmenden Expansionsbedingungen so gut wiedergibt.

Als Fazit lässt sich jedoch feststellen, dass der im Experiment beobachtete Anstieg der Phononenintensität im Dichtebereich zwischen  $1,47 \text{ g cm}^{-3}$  und  $1,15 \text{ g cm}^{-3}$  für ein einfaches isotropes System nicht unerwartet ist, was ein weiteres Indiz dafür darstellt, dass es sich bei flüssigem Rubidium oberhalb  $1,2 \text{ g cm}^{-3}$  um eine einfache Flüssigkeit handelt, in der die Atome völlig isotropen Wechselwirkungskräften ausgesetzt sind.

In diesem Dichtebereich steigt auch die Halbwertsbreite  $z_S$  der Moden kontinuierlich an. Sie kann als ein Maß für ihre Lebensdauer angesehen werden. Auch diese Beobachtung ist unter der Voraussetzung einer einfachen isotropen Flüssigkeit nicht unerwartet. Zum einen führt die steigende Temperatur zu zunehmender thermischer Fluktuation und erhöhter Teilchendiffusion, was der ungehinderten Ausbreitung kollektiver Dichtemoden zweifelsohne abträglich sein wird. Zum anderen wurde bereits weiter oben darauf hingewiesen, dass die mit der Temperaturerhöhung verbundene zunehmende Expansion zu einer Abnahme der interatomaren Wechselwirkungskräfte führt. Es lässt sich gut vorstellen, dass dies ebenfalls eine Verringerung der Phononen-Lebensdauer bewirkt. Darüber hinaus zeigt Abbildung 5.14, dass die Phononenzahl mit der Expansion deutlich ansteigt, so dass zunehmend auch Phonon-Phonon Wechselwirkungen einen Einfluss auf die Lebensdauer der Moden haben werden.

Neben der kollektiven Dynamik weist aber auch die Zentrallinie, welche die lokale Dynamik widerspiegelt, eine charakteristische Dichteabhängigkeit auf. Zwar scheint die Amplitude  $A_0$  bei kleinen Impulsüberträgen mit zunehmender Expansion über den gesamten Dichtebereich einfach monoton anzuwachsen, ab  $0,5 \text{ \AA}^{-1}$  deutet sich aber auch hier zunehmend an, dass zwischen den Dichtebereichen ober- und unterhalb von  $1,2 \text{ g cm}^{-3}$  unterschieden werden muss. Beschränkt man sich bei der Diskussion der Dichteabhängigkeit der Zentrallinie zunächst wieder auf den Bereich höherer Dichte, also Werten zwischen  $1,47 \text{ g cm}^{-3}$  und  $1,15 \text{ g cm}^{-3}$ , so kann der beobachtete Anstieg von  $A_0$  auch hier gut im Bild einer einfachen isotropen Flüssigkeit verstanden werden: Wie bereits weiter oben aufgeführt wurde, befinden sich die Atome bei höheren Temperaturen energetisch in den oberen Bereichen ihres Nächst-Nachbarpotentials. Damit nehmen die attraktiven interatomaren Kräfte ab und die mittleren Atom-Atom Abstände leicht zu. Insgesamt wachsen somit die mittleren Korrelationslängen der Flüssigkeit leicht an. Im reziproken Raum bedeutet dies, dass zunehmend Streuintensität im Bereich des Strukturfaktormaximums von höheren zu kleineren Impulsüberträgen verschoben wird.

Interessanterweise nimmt die Halbwertsbreite der zentralen Linie  $z_0$  kontinuierlich mit der Expansion bis ca.  $1,2 \text{ g cm}^{-3}$  ab. Im hydrodynamischen Bild wird die Breite der Zentrallinie durch die thermische Diffusivität  $D_T$  bestimmt. Diese ist aber propor-

tional zur Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_T$  und umgekehrt proportional zur Dichte  $\rho$  und zur spezifischen Wärme  $C_P$ :

$$z_0 \propto D_T = \frac{\lambda_D}{\rho \cdot C_P}. \quad (5.7)$$

Nimmt man nun an, dass dieser Zusammenhang auch bei den Impulsüberträgen  $0,4-0,6 \text{ \AA}^{-1}$  noch Gültigkeit besitzt, so könnte man den Effekt über die metallischen Eigenschaften des Systems eventuell verstehen. Auf der einen Seite sollte die thermische Diffusivität wegen der abnehmenden Dichte ansteigen. Auf der anderen Seite wirken dem die metallischen Eigenschaften des Systems entgegen. In einem Metall werden nämlich die Elektronen im Bereich des Fermi-niveaus, also die Leitungselektronen, an den Phononen sehr effektiv unelastisch gestreut, da beide ähnliche Wellenlängen besitzen. Da die Elektronen aber sehr viel schneller sind als die Phononen, sorgt dieser Effekt für eine schnelle Wärme-Equilibrierung und damit zu der bekannten hohen Wärmeleitfähigkeit in Metallen. Dies ist die anschauliche Deutung des bekannten Wiedemann-Franz-Gesetzes, das aussagt, dass die Wärmeleitfähigkeit eines Metalls proportional zur elektrischen Leitfähigkeit ist. Expandiert man nun ein Metall, so sinkt die elektrische Leitfähigkeit (zumindest im Modell freier Elektronen), weil die Fermienergie abnimmt und damit zu kleineren Zustandsdichten verschoben wird. Damit sinkt auch die Zahl der Leitungselektronen und somit auch die Wärmeleitfähigkeit. Dieser Effekt könnte die abnehmende Dichte in einem expandierenden flüssigen Metall überkompensieren und so eine mit der Expansion abnehmende thermische Diffusivität und damit den Dichteverlauf der Zentrallinienbreite  $z_0$  erklären. Zusätzlich ließe sich argumentieren, dass die Wärmeleitung  $\lambda_T$  auch über die Phononen erfolgt. Zwar nimmt, wie oben gezeigt wurde, die Phononenzahl mit der (thermischen) Expansion deutlich zu, aber gleichzeitig nimmt die Lebensdauer rapide ab, was ebenfalls Einfluss auf die Wärmeleitung haben könnte und damit zur Abnahme der thermischen Diffusivität auf den hier untersuchten reziproken Längenskalen beitragen würde. Derartige Fragen ließen sich nicht zuletzt durch eine dedizierte Analyse der Phononen-Dispersionsrelationen im Rahmen der molekularen Hydrodynamik möglicherweise quantitativer analysieren. Wie bereits weiter oben dargelegt wurde, sollen solche Untersuchungen innerhalb dieser Dissertation jedoch nicht mehr durchgeführt werden, sondern hier nur als Anregung für weitere Untersuchungen der hier vorgestellten Streugesetze dienen.

### 5.2.2 Flüssiges Rubidium bei niedriger Dichte ( $\rho < 1,2 \text{ g cm}^{-3}$ )

Alle in Abbildung 5.5 dargestellten Parameter zeigen drastische Veränderungen gegenüber den im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Dichteabhängigkeiten auf, sobald die Dichte den Wert von  $1,2 \text{ g cm}^{-3}$  unterschreitet. Die Charakteristik des flüssigen Metalls scheint sich innerhalb eines vergleichsweise engen Dichtebereichs komplett zu verändern. Ohne jeden Zweifel kann das flüssige Metall nun nicht mehr als einfache Flüssigkeit interpretiert werden, so wie dies bei den Dichten oberhalb  $1,2 \text{ g cm}^{-3}$  der Fall war. Das beobachtete Verhalten kann jedoch möglicherweise im Rahmen eines Szenarios verstanden werden, das von Hensel und Ruland kürzlich für den Dichte-

induzierten Metall-Nichtmetallübergang in expandiertem flüssigen Quecksilber vorgeschlagen wurde<sup>[1]</sup> und auf der detaillierten Analyse von Kleinwinkel-Röntgengdaten basiert<sup>[67]</sup>: nach der dort durchgeführten Analyse lassen sich die Kleinwinkel-Röntgengdaten so erklären, dass das metallische Quecksilber bei hinreichender Expansion nach und nach beginnt, nicht metallische Domänen auszubilden und so in eine Nanoemulsion aus metallischen und nicht-metallischen Bereichen übergeht. Während des Übergangs bleibt die Dichte der metallischen Domäne weitgehend konstant, so dass die Gesamtdichte des Systems bei weiterer Expansion durch die sich ändernden Volumenanteile metallischer und nicht-metallischer Domänen sowie durch die Dichte der nicht-metallischen Phase bestimmt wird. Das beschriebene Szenario wird durch Resultate von RMC-Computersimulationen<sup>[68]</sup>, die auf Grundlage von Röntgen-Weitwinkelmessungen durchgeführt wurden<sup>[69]</sup>, unterstützt. Dort zeigt sich, dass man die Dichteabhängigkeit der gemessenen statischen Strukturfaktoren des flüssigen Quecksilbers in diesem Zustandsbereich gut als Folge eines inhomogenen Systems aus unterschiedlich großen metallischen und nicht-metallischen Domänen beschreiben kann.

Zumindest qualitativ lassen sich die in dieser Arbeit gemachten Beobachtungen in ähnlicher Weise deuten: Bei der Expansion auf etwa  $1,2 \text{ g cm}^{-3}$  werden die Chemischen Potentiale des flüssigen Metalls und einer hypothetischen nicht-metallischen Phase identisch. Ein einfacher Zerfall in zwei makroskopische Phasen wäre energetisch ungünstig, da sich wegen des tief liegenden Fermi-Niveaus des metallischen Anteils rasch eine sehr große Coulomb-Energie zwischen den beiden Phasen aufbauen würde. Es liegt nun eine geringe Menge nicht-metallischer Nanodomänen in einem metallischen Hintergrund vor. Bei weiterer Expansion des Gesamtsystems bleiben die Chemischen Potentiale beider Phasen identisch, wenn sich der Anteil der metallischen Phase zugunsten der nicht-metallischen Domänen verringert. Es liegt dann ein chemisches Gleichgewicht zwischen metallischen und nicht-metallischen Domänen vor, das sich mit steigender Expansion (Erhöhung der Temperatur und Erniedrigung der Gesamtdichte) zugunsten der nicht-metallischen Domänen verschiebt, bis nach hinreichender Expansion lediglich die nicht-metallische Phase übrig bleibt. Wie bereits erwähnt, wurde in der Arbeit von Ruland und Hensel davon ausgegangen, dass die Dichte in den metallischen Domänen während des Übergangs weitgehend konstant bleibt, da sie in diesem Bereich nur vom Druck abhängt, dessen Einfluss unter diesen Bedingungen jedoch noch vergleichsweise klein bleibt. Die nach außen messbare Dichteänderung des Systems ist dann im Wesentlichen nur noch die Folge der anteiligen Zusammensetzung des Systems aus metallischen und nicht-metallischen Domänen. In diesem Bild können die Dichteabhängigkeiten der Parameter in der Abbildung 5.5 tatsächlich gut verstanden werden: Die metallische Phase mit ihren speziellen interatomaren Wechselwirkungen, trägt weiterhin mit kollektiven Moden zu den Spektren des Dynamischen Strukturfaktors bei. Da die Dichte der metallischen Domänen aber weitgehend konstant bleibt, bleiben auch die Anregungsfrequenzen während der Expansion von  $1,2$  auf  $0,9 \text{ g cm}^{-3}$  bei allen Q-Werten ebenfalls in etwa konstant (Abb. 5.5 und auch Abb. 5.12), die Amplitude nimmt aber wegen des sinkenden Anteils der metallischen Domänen rapide ab (Abb. 5.5b).

Wie bereits oben erwähnt wurde, deutet sich bei den Amplituden der Zentrallinie

$A_0$  bei etwa  $1,2 \text{ g cm}^{-3}$  zumindest ab  $0,5 \text{ \AA}^{-1}$  einen Sprung an. Dieser ließe sich so erklären, dass ab dieser Dichte auch Streuintensität der nicht-metallischen Domänen beiträgt. Metallisches und nicht-metallisches Rubidium sollte strukturell keine großen Unterschiede aufweisen. Da die interatomare Wechselwirkung im nicht-metallischen Fall aber -ähnlich wie in fluiden Edelgasen- keine kurzwelligen kollektiven Moden erlauben, muss Streuintensität von den Phononen in die Zentrallinie verschoben werden, wenn metallisches und nicht-metallisches Rubidium ähnliche Strukturfaktoren besitzen sollen. Die beobachtete Abnahme der Phononenintensität muss sich also in der Zunahme der Intensität der zentralen Linie wiederfinden. Hinzu kommt, dass die Dichteunterschiede zwischen metallischen und nicht-metallischen Domänen zu einer erhöhten elastischen Streuung bei Impulsüberträgen im Bereich von  $Q \approx 2\pi/\lambda$  führen muss, wenn  $\lambda$  die charakteristische mittlere Domänengröße ist. Auf diesen Punkt wird weiter unten noch eingegangen werden.

Eine sehr drastische Veränderung beobachtet man auch in der Dichteabhängigkeit der zentralen Linienbreite  $z_0$ . In Abschnitt 5.2.1, bei der Diskussion der Dichteabhängigkeiten bei höherer Dichte, wurde der Dichteverlauf der Zentrallinienbreite mit den metallischen Eigenschaften der Flüssigkeit erklärt. Unterhalb von  $1,2 \text{ g cm}^{-3}$  beobachtet man nun einen deutlichen Anstieg der Linienbreite mit sinkender Dichte. Nimmt man weiterhin an, dass die Dichte der metallischen Domäne bei weiterer Expansion konstant bleibt, sollte der metallische Beitrag zur Wärmeleitung des Systems unterhalb von  $1,2 \text{ g cm}^{-3}$  in dem Maße abnehmen, wie der Anteil der metallischen Domänen. Möglicherweise wird die Abnahme kompensiert, durch die Zunahme an nicht-metallischen Domänen -in denen die Wärmeleitfähigkeit in diesem Bereich mit der Temperatur anwachsen sollte- so dass der beobachtete Anstieg der Halbwertsbreite nur noch die Folge der abnehmenden Gesamtdichte des Systems ist. Aber auch diese Interpretation muss zunächst als Spekulation betrachtet werden, deren Nachweis späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben sollte.

Unklar ist zur Zeit jedoch vor allem die Beobachtung, dass die Phononen-Halbwertsbreite im betrachteten Zustandsbereich stark abnehmen, was bedeutet, dass die Lebensdauer dieser Anregungen zunehmen. Hier kann nur spekuliert werden, dass die Lokalisierung der Dichtefluktuationen in den sich bildenden metallischen Domänen für diesen Effekt sorgt. Auch hierzu sind weitere Überlegungen notwendig, die jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden sollen.

Die Dichteabhängigkeit der in Abb. 5.5 dargestellten Parameter im Dichtebereich zwischen  $0,9$  und  $1,2 \text{ g cm}^{-3}$  wird also maßgeblich durch die Dichteabhängigkeit der Stoffmengenanteile von metallischen und nicht-metallischen Domänen bestimmt. Da Dichtekonstanz der metallischen Domänen in diesem Zustand vorausgesetzt wurde, ist die Abnahme der Phononenamplitude dann ausschließlich die Folge des Stoffmengenanteils der metallischen Domänen. In Kapitel 5.2.1 wurde gezeigt, dass die Phononenamplituden einfach mit Hilfe einer Debye-Verteilung berechnet werden konnten. Berücksichtigt man nun, dass diese im Zustandsbereich unterhalb von  $1,2 \text{ g cm}^{-3}$  auch noch vom Stoffmengenanteil der metallischen Domäne abhängt, so kann man analog zu den Glgn. 5.4

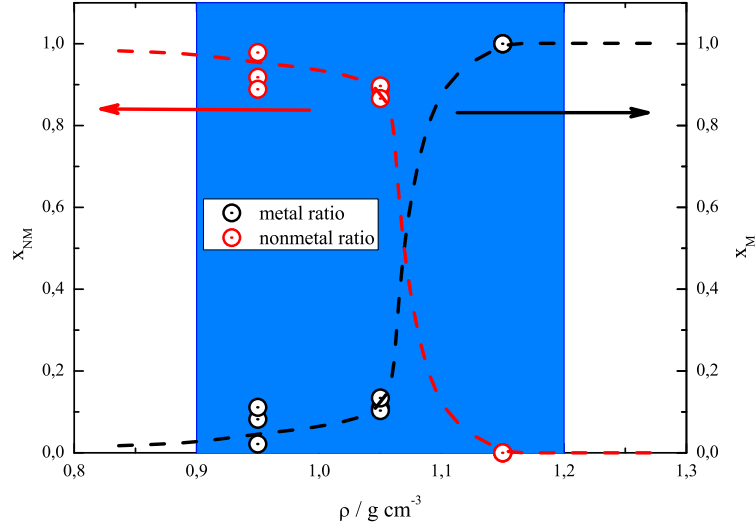


Abbildung 5.15: Stoffmengenanteile der metallischen und nicht-metallischen Domänen als Funktion der Dichte.

und 5.5 auch schreiben:

$$A_S = \text{const.} \cdot G(\omega) \cdot f_{BE}(\omega, T) \cdot x_M. \quad (5.8)$$

wobei *const.* die aus Abbildung 5.14 bestimmte Proportionalitätskonstante zwischen der Zahl berechneter Phononen und der Fläche unter den Phononepeaks  $A_S$  darstellt und  $x_M$  den Stoffmengenanteil der metallischen Domäne bezeichnet. Auflösen von Gleichung 5.8 nach  $x_M$  liefert dann

$$x_M = 1 - x_{NM} = \frac{A_S(\omega)}{\text{const.} \cdot G(\omega) \cdot f_{BE}(\omega, T)}, \quad (5.9)$$

woraus sich die Dichteabhängigkeit des Stoffmengenanteils der metallischen und nicht-metallischen Domänen berechnen lässt. Das Ergebnis dieser Rechnung ist in Abbildung 5.15 dargestellt. Die gestrichelten Linien dienen zur Veranschaulichung des Verlaufs, die Symbole entsprechen den Ergebnissen aus Gl. 5.9. Man erkennt, dass der Übergang offensichtlich innerhalb eines sehr engen Dichtebereichs stattfindet. Legt man das Zentrum des Übergangs auf den Wert  $x = 0,5$  fest, so deuten die gestrichelten Linien an dass dieses bei einer Dichte von etwa  $1,05 \text{ g cm}^{-3}$  liegen sollte. Dies ist insofern interessant, da dieser Wert in sehr guter Übereinstimmung mit der Dichte ist, bei der man auch den Übergang zwischen den Dichteabhängigkeiten der Eigenschaften des Strukturfaktormaximums festlegen konnte, was in den Abbildungen 5.9 und 5.10 dargestellt ist.



### 5.3 Abschließende Betrachtungen zur Intensität

Nachdem im vorausgegangenen Kapitel ein Bild der mikroskopischen Struktur des flüssigen Rubidiums im Dichtebereich zwischen  $0,9$  und  $1,2 \text{ g cm}^{-3}$  gegeben wurde, das die Natur des Metall-Nicht-Metallübergangs in expandierten Alkalimetallen in einem völlig anderen Bild erscheinen lässt als bisher angenommen, muss abschließend noch einmal kritisch auf die in Kapitel 5.1 diskutierte integrale Intensität des Streugesetzes bei kleineren Impulsüberträgen eingegangen werden. Dort wurde gezeigt, dass die Intensität im Bereich höherer Flüssigkeitsdichte zunächst steil mit der Expansion ansteigt, dann in dem Bereich, in dem die Theorie eine Instabilität des Elektronengases voraussagt, also zwischen  $0,9$  und  $1,2 \text{ g cm}^{-3}$ , in etwa konstant bleibt und schließlich unterhalb dieses Dichtebereichs wieder deutlich zunimmt. Die integrale Intensität ist aber nichts anderes als der statische Strukturfaktor  $S(Q)$ . Diese Größe konnte in der Vergangenheit bereits in einigen wenigen Experimenten auch in diesem Dichtebereich gemessen werden, so dass an dieser Stelle ein Vergleich der in dieser Arbeit präsentierten Daten mit Literaturwerten möglich ist. Dies ist in Abbildung 5.16 dargestellt. Dabei sind jeweils ähnliche thermodynamische Zustände der Literaturdaten mit Ergebnissen dieser Arbeit in gemeinsamen Diagrammen abgebildet. Man erkennt, dass die Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen dieser Arbeit und den Literaturstrukturdaten bei hohen Dichten exzellent ist. Ebenso gilt dies für die sehr niedrigen Dichten bei  $1673 \text{ K}$ . Im Bereich zwischen etwa  $1073 \text{ K}$  ( $1,2 \text{ g cm}^{-3}$ ) und etwa  $1473 \text{ K}$  ( $0,9 \text{ g cm}^{-3}$ ), also genau in dem Bereich, in dem im vorausgegangenen Kapitel das Vorliegen einer Nanoemulsion aus metallischen und nicht-metallischen Domänen gefolgert wurde, existieren im Bereich zwischen  $0,3$  und  $1,0 \text{ Å}^{-1}$  erhebliche Unterschiede zwischen den Befunden dieser Arbeit und den Literaturdaten. Bei den gestrichelten Linien der Daten aus der Arbeit von Matsuda und Mitarbeitern<sup>[5]</sup> soll der Vollständigkeit halber darauf hingewiesen werden, dass in diesem  $Q$ -Bereich keine Messdaten existieren, sondern die Linien von den Autoren durch Rücktransformation der zuvor erhaltenen, entsprechend bearbeiteten  $g(r)$ -Daten erhalten wurde. Bei den Strukturdaten von Gerhard Franz<sup>[58]</sup> handelt es sich hingegen um tatsächliche Messwerte, die mit Hilfe der elastischen Neutronenstreuung erhalten wurden. Geht man nun davon aus, dass die Literaturdaten in diesem Bereich realistisch sind, so stellt sich die Frage, wie die Abweichungen zu den Ergebnissen dieser Arbeit erklärt werden können.

Fehler bei der Datenreduktion, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, können ausgeschlossen werden. Dagegen spricht zum einen, dass die Übereinstimmung bei allen anderen  $Q$ -Werten sehr gut ist und zum anderen, dass die Übereinstimmung bei anderen Dichten ebenfalls exzellent mit den Literaturdaten ist. Eine weitere Fehlerquelle könnte darin bestehen, dass die Rubidiumprobe während des Experiments chemischen Veränderungen unterworfen war und daher unreproduzierbare Ergebnisse erhalten wurden. Dagegen spricht jedoch, dass während der Experimente keine Unregelmäßigkeiten im Hochdruck-Hochtemperatur Mess-System registriert wurden und zum anderen, dass die Abweichungen in Messungen beobachtet werden, die mit unterschiedlichen Proben und sogar auf unterschiedlichen Instrumenten vorgenommen wurden. Dagegen spricht außerdem auch hier die große Übereinstimmung bei höher-

en und niedrigeren Dichten. Eine chemisch veränderte Probe hätte auch bei höheren Temperaturen andere Ergebnisse liefern müssen. Da wir also experimentelle Fehler ausschließen können, muss man davon ausgehen, dass die Abweichungen eine physikalische Ursache haben. Dafür spricht auch die Tatsache, dass der Dichtebereich in dem die Abweichungen beobachtet werden, quantitativ mit dem Dichtebereich übereinstimmt, in dem eine mechanische Instabilität des Elektronengases prophezeit wird. Es muss also vielmehr die Frage gestellt werden, warum dieser Effekt nicht bereits zuvor in den genannten statischen Streuexperimenten gefunden wurde. Welcher Unterschied existiert zwischen den in der Literatur beschriebenen Experimenten zur Messung des statischen Strukturfaktors und den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen des dynamischen Streugesetzes  $S(Q, \omega)$ ? In der Tat gibt es einen entscheidenden und unter Umständen Ergebnis-relevanten Unterschied: die Messzeit pro thermodynamischen Zustand unterscheidet sich in elastischen und inelastischen Experimenten erheblich. Bei den von Matsuda durchgeführten Experimenten handelt es sich um Streuexperimente mit hochenergetischer Röntgenstrahlung, die an einem Synchrotron der dritten Generation durchgeführt wurden. Derartige Messungen dauern in der Regel einige zehn Minuten pro Zustand. Die statischen Neutronen-Streuexperimente von Gerhard Franz wurden in den 1980iger Jahren am D4 des ILL in Grenoble durchgeführt und dauerten damals je nach Probendichte zwischen zwei und vier Stunden. Die Messzeit für die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen lagen im relevanten Dichtebereich hingegen zwischen 20 und 72 Stunden (s.a. Tabellen 3.3 und 3.4). Dies legt einen Effekt nahe, der in der Tat sehr gut zum Bild einer Nanoemulsion aus metallischen und nicht-metallischen Domänen passen würde, so wie diese im vorangegangenen Abschnitt beschrieben wurde. Da die Nanoemulsion aus Bereichen unterschiedlicher Dichte besteht, müsste sich deren Korrelationslänge  $\lambda$  im statischen Streugesetz  $S(Q)$  durch eine erhöhte Intensität bei Impulsüberträgen der Größenordnung  $\approx \frac{2\pi}{\lambda}$  widerspiegeln, so wie sich das in den in dieser Arbeit erhaltenen integralen Spektrenintensitäten andeutet. Dass man diese aber nur im dynamischen Streugesetz nach sehr langen Messzeiten findet könnte bedeuten, dass sich die Emulsion nicht sofort ausbildet, wenn die chemischen Potentiale von metallischer und nicht-metallischer Phase identisch geworden sind, sondern das System erst nach einer charakteristischen Zeitdauer  $\tau$  seine Gleichgewichtskonfiguration annimmt. Die Umwandlung wäre dann in den kürzeren statischen Streuexperimenten nicht oder nicht weit genug ausgebildet, um eindeutig beobachtet werden zu können. Dies würde jedoch bedeuten, dass der Effekt auch in den statischen Messungen sichtbar ist, wenn die benötigten Messzeiten hinreichend lang sind. Möglicherweise zeigen also bereits die elastischen Neutronenmessungen von Gerhard Franz<sup>[58]</sup> gegenüber den kürzeren Messungen von Matsuda und Mitarbeitern<sup>[5]</sup> eine entsprechende Erhöhung der Intensität. Abbildung 5.17 zeigt am Beispiel des  $S(Q)$ -Wertes bei einem Impulsübertrag von  $0,5 \text{ \AA}^{-1}$  wie sich die Intensität bei den hier interessierenden Dichten mit den verschiedenen Experimenten und damit mit der Messzeit verändert. Bei hohen und bei sehr kleinen Dichten stimmen alle Messungen sehr gut überein, lediglich im Bereich der Dichten, in denen das Elektronengas eine Instabilität zeigen sollte, gehen die Ergebnisse dahingehend auseinander, dass die Intensität umso höher ist, je länger die Messzeiten waren. Das heißt, dass tatsächlich auch die Struk-

### 5.3 Abschließende Betrachtungen zur Intensität

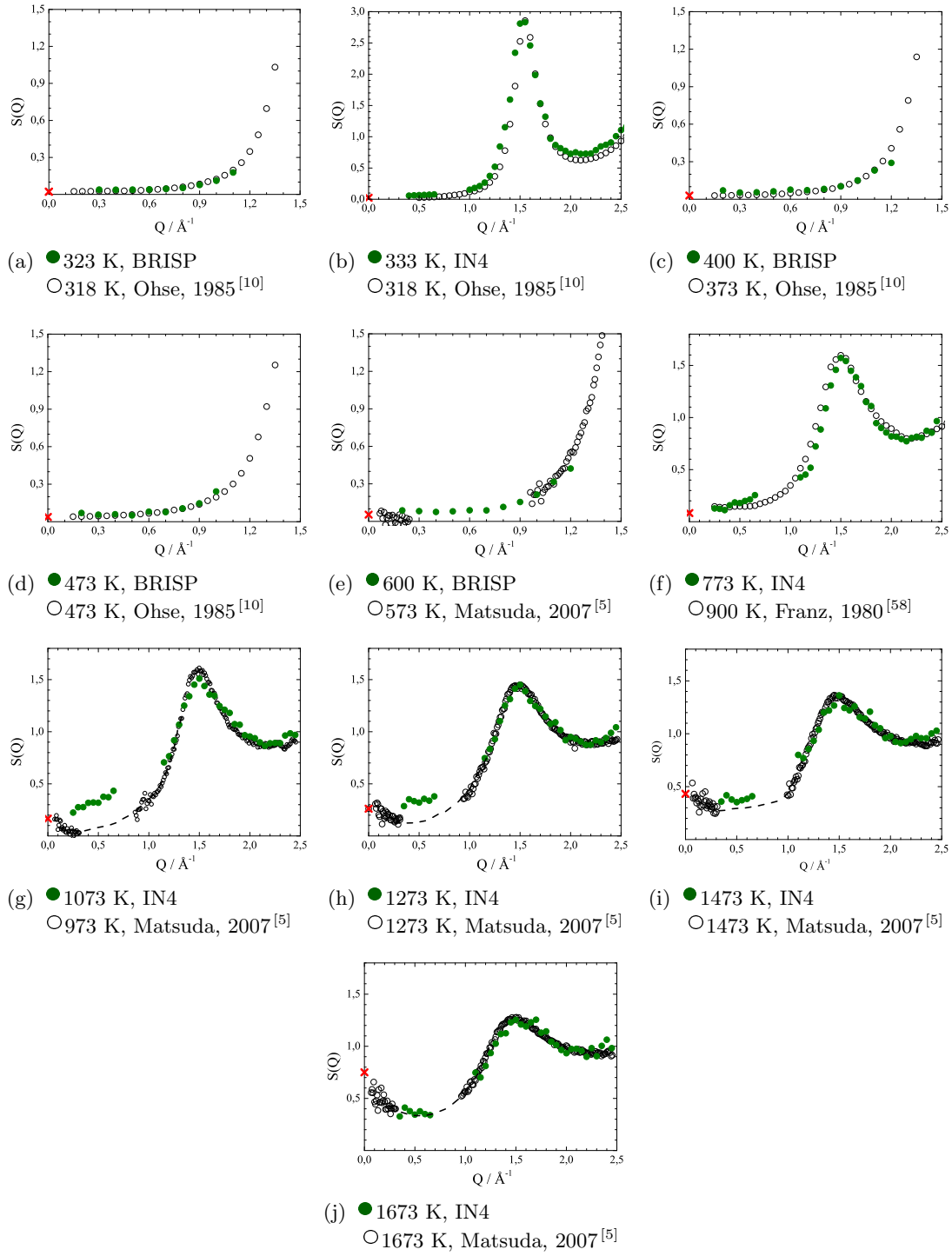


Abbildung 5.16: Vergleich des statischen Strukturfaktors.

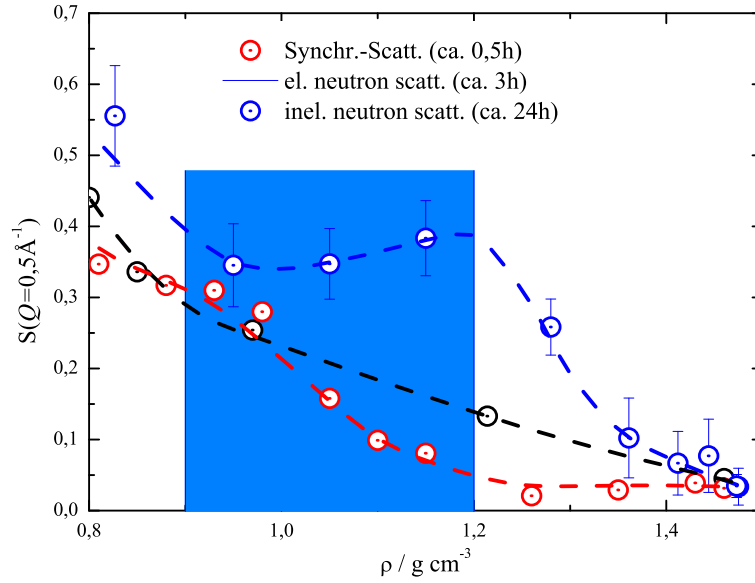


Abbildung 5.17: Einfluss der Messzeiten auf die integralen Intensität am Beispiel des Impulsübertrages  $Q = 0,5 \text{ \AA}^{-1}$  für den in dieser Arbeit betrachteten Dichtebereich.

turfaktoren von Gerhard Franz in diesem Dichtebereich eine gegenüber den kürzeren Synchrotronmessungen erhöhte Intensität ausweisen, was die Annahme einer kinetischen Hemmung des Phasenübergangs unterstützt. Die Gleichgewichtseinstellung ist demnach offensichtlich kinetisch stark gehemmt und natürlich ist nicht sicher, ob die in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse bereits im chemischen Gleichgewicht der gefolgerten Nanoemulsion durchgeführt wurden.

Insgesamt kann man aus den gemachten Beobachtungen schließen, dass das flüssige Rubidium im Bereich zwischen  $1,2$  und  $0,9 \text{ g cm}^{-3}$  in eine Nanoemulsion aus metallischen und nichtmetallischen Domänen zerfällt. Der Zerfall zeigt sich in einer erhöhten Streuintensität innerhalb eines  $Q$ -Bereichs zwischen  $0,3$  und  $1,0 \text{ \AA}^{-1}$ . Dies bedeutet, dass die mittlere Größe der Domänen auf etwa  $8\text{-}10 \text{ \AA}$  abgeschätzt werden kann. Des Weiteren bildet sich die Gleichgewichtsemlusion nicht sofort nach Einstellung der benötigten thermischen Bedingungen aus, sondern offensichtlich erst nach einer längeren Equilibrierungszeit von mehreren Stunden, deren genauer Wert zurzeit nicht exakt angegeben werden kann.

# Literaturverzeichnis

- [1] W. Ruland, F. Hensel, *Journal of Applied Crystallography* **2010**, *43*, 244–249.
- [2] D. Aisa, E. Babucci, F. Barocchi, A. Cunsolo, A. D. Francesco, F. Formisano, T. Gahl, E. Guarini, S. Jahn, A. Laloni, H. Mutka, A. Orecchini, C. Petrillo, F. Sacchetti, J.-B. Suck, G. Venturi, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment* **2005**, *544*, 620 – 642.
- [3] ILL, *CRG B - Time of Flight Neutron Spectrometer for Small Angle Inelastic Scattering BRISP*, **2012**, <http://www.ill.eu/?id=13656>.
- [4] G. Franz, *Messung von Struktur-, elektrischer Leitfähigkeit und pVT-Daten von Alkalimetallen bis 2100 K bei erhöhten Drücken*, Dissertation, **1980**.
- [5] K. Matsuda, K. Tamura, M. Inui, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 096401.
- [6] ILL, *Thermal neutron time-of-flight spectrometer IN4C*, **2012**, <http://www.ill.eu/?id=13902>.
- [7] W.-C. Pilgrim, *Inelastische Neutronenbeugung an expandiertem fluiden Rubidium*, Dissertation, **1992**.
- [8] F. Hensel, W. Warren, *Fluid Metals: The Liquid-Vapor Transition of Metals*, Princeton University Press, **1999**.
- [9] T. Iida, R. Guthrie, *The physical properties of liquid metals*, Clarendon Press, **1993**.
- [10] R. W. Ohse, I. U. of Pure, A. Chemistry, *Handbook of thermodynamic and transport properties of alkali metals / editor Roland W. Ohse*, Oxford : Blackwell Scientific, **1985**.
- [11] R. Redmer, F. Hensel, B. Holst, *Metal-to-Nonmetal Transitions*, Springer, **2010**.
- [12] N. Mott, *Metal-insulator transitions*, Taylor & Francis, **1974**.
- [13] R. Winter, T. M. Bodensteiner, W. Gläser, F. Hensel, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1987**, *91*, 1327.
- [14] W. Freyland, *Phys. Rev. B* **1979**, *20*, 5104–5110.
- [15] U. El-Hanany, G. F. Brennert, W. W. Warren, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *50*, 540–544.

- [16] D. R. Hartree, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **1928**, *24*, 89–110.
- [17] V. Fock, *Zeitschrift für Physik* **1930**, *61*, 126–148.
- [18] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1930**, *35*, 210–211.
- [19] E. Wigner, *Trans. Faraday Soc.* **1938**, *34*, 678–685.
- [20] D. Pines in *Electron Interaction in Metals, Vol. 1* (Eds.: F. Seitz, D. Turnbull), Academic Press, **1955**, pp. 367 – 450.
- [21] P. Nozières, D. Pines, *Phys. Rev.* **1958**, *111*, 442–454.
- [22] J. Hubbard, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **1957**, *240*, 539–560.
- [23] L. Hedin, *Phys. Rev.* **1965**, *139*, A796–A823.
- [24] N. Wiser, M. H. Cohen, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **1969**, *2*, 193.
- [25] C. A. Kukkonen, J. W. Wilkins, *Phys. Rev. B* **1979**, *19*, 6075–6093.
- [26] M. D. Llano, V. Tolmachev, *Physics Letters B* **1971**, *37*, 37 – 40.
- [27] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45*, 566–569.
- [28] E. Wigner, F. Seitz, *Phys. Rev.* **1933**, *43*, 804–810.
- [29] E. Wigner, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 1002–1011.
- [30] G.-F. Hohl, *p-V-T-Verhalten der Alkalimetalle Cäsium, Rubidium und Kalium in der Nähe ihres Flüssigkeit-Dampf-Phasenübergangs bis zum kritischen Punkt: Experimentelle Resultate für Kalium*, Dissertation, **1992**.
- [31] A. Rahman, *Phys. Rev. Lett.* **1974**, *32*, 52–54.
- [32] W.-C. Pilgrim, C. Morkel, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2006**, *18*, R585.
- [33] F. Demmel, A. Diepold, H. Aschauer, C. Morkel, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 104207.
- [34] W.-C. Pilgrim, M. Ross, L. H. Yang, F. Hensel, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 3685–3688.
- [35] M. Ross, L. H. Yang, W.-C. Pilgrim, *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 212302.
- [36] A. De Francesco, A. Laloni, F. Formisano, A. Orecchini, S. Aisa, E. Guarini, C. Pettrillo, W. C. Pilgrim, J. B. Suck, L. Sani, D. Szubrin, G. Venturi, F. Sacchetti, *Neutron News* **2008**, *19*, 10–13.
- [37] L. Van Hove, *Phys. Rev.* **1954**, *95*, 249–262.

- [38] J. S. Higgins, H. Benoît, *Polymers and Neutron Scattering*, Clarendon Press, **1994**.
- [39] S. Lovesey, *Theory of neutron scattering from condensed matter*, Clarendon Press, **1984**.
- [40] U. Balucani, *Dynamics of the Liquid State*, Clarendon Press, **1995**.
- [41] P. Egelstaff, *An introduction to the liquid state*, Clarendon Press, **1994**.
- [42] J. Hubbard, J. L. Beeby, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **1969**, 2, 556.
- [43] J. Boon, S. Yip, *Molecular Hydrodynamics*, Dover Publications, Incorporated, **1980**.
- [44] A. Dianoux, G. Lander, *Neutron Data Booklet*, Old City Pub Incorporated, **2003**.
- [45] J. R. D. Copley, J. M. Rowe, *Phys. Rev. Lett.* **1974**, 32, 49–52.
- [46] G. Cicognani, H. Mutka, F. Sacchetti, *Physica B: Condensed Matter* **2000**, 276–278, 83 – 84.
- [47] H. Mutka, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment* **1994**, 338, 144 – 150.
- [48] G. Cicognani, H. Mutka, D. Weddle, B. Hamelin, P. Malbert, F. Sacchetti, C. Petrillo, E. Babucci, *Physica B: Condensed Matter* **2000**, 276–278, 85 – 86.
- [49] V. Sears, *Advances in Physics* **1975**, 24, 1–45.
- [50] V. F. Sears, *Neutron News* **1992**, 3, 26–37.
- [51] D. Richard, M. Ferrand, G. J. Kearley, *Journal of Neutron Research* **1996**, 4, 33–39.
- [52] ILL, *LAMP, the Large Array Manipulation Program.*, **2012**, <http://www.ill.eu/?id=3463>.
- [53] F. Rieutord, *INX - Program for time-of-flight data reduction*, ILL Technical Report ILL90RI17T, **1990**.
- [54] H. H. Paalman, C. J. Pings, *Journal of Applied Physics* **1962**, 33, 2635–2639.
- [55] P. Damay, A. Idrissi, *Physica B: Condensed Matter* **2006**, 382, 71 – 75.
- [56] W.-C. Pilgrim, *Persönliche Mitteilung*, **2008**.
- [57] C. Y. Ho, R. Powell, P. Liley, *Journal of Physical and Chemical Reference Data Supplement I* **1974**, 3, 718–722.

- [58] Franz, G., Freyland, W., Gläser, W., Hensel, F., Schneider, E., *J. Phys. Colloques* **1980**, *41*, 194–198.
- [59] M. Canales, J. A. Padró, *Phys. Rev. E* **1997**, *56*, 1759–1764.
- [60] M. Canales, J. A. Padró, *Phys. Rev. E* **1999**, *60*, 551–558.
- [61] W.-C. Pilgrim, J. Stellhorn, S. Hosokawa, *Bunsen-Magazin* **2013**, *15*, 132.
- [62] J. Stellhorn, S. Hosokawa, W.-C. Pilgrim, *Z. Phys. Chem.* **2014**, *228*, 1005.
- [63] W.-C. Pilgrim, R. Winter, F. Hensel, C. Morkel, W. Gläser, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1991**, *95*, 1133.
- [64] W.-C. Pilgrim, S. Hosokawa, H. Saggau, M. Ross, L. Yang, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1999**, *250–252, Part 1*, 154 – 158.
- [65] S. Munejiri, F. Shimojo, K. Hoshino, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2000**, *12*, 4313.
- [66] W.-C. Pilgrim, S. Hosokawa, H. Saggau, H. Sinn, E. Burkel, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1999**, *250–252, Part 1*, 96 – 101.
- [67] M. Inui, K. Matsuda, D. Ishikawa, K. Tamura, Y. Ohishi, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 185504.
- [68] K. Maruyama, H. Endo, H. Hoshino, F. Hensel, *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 014201.
- [69] K. Tamura, S. Hosokawa, *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 9030–9038.



# Anhang

Dieser Teil des Anhangs enthält einen Teil der erstellten Programme und Routinen, deren Bedeutung in dem Kapitel über die Datenreduktion (Kapitel 4) näher erläutert wird.

## Programme zur Absorptionskorrektur

Die Erläuterungen zur Absorptionskorrektur befinden sich in Kapitel 4.2.3. Die im Programmcode gewählte Notation *mu* meint den im Text verwendeten makroskopischen Wirkungsquerschnitt  $\Sigma$ . Alle anderen Notationen innerhalb des Programmcodes sind, bei hinreichender Erfahrung mit der Programmiersprache Origin C, selbsterklärend.

```
1  /*-----*
2  * File Name:absorption.c                                *
3  * Creation: Daniel Szubrin                              *
4  * Purpose: OriginC Source C file                        *
5  * Copyright (c) ABCD Corp. 2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006, 2007 *
6  * All Rights Reserved                                  *
7  *                                                       *
8  * Modification Log:03.02.2010                            *
9  *-----*/
10
11 //////////////////////////////////////////////////
12 //header files
13
14 #include <origin.h>
15 // #include <data.h>
16 // #include <wksheet.h>
17
18
19
20 //////////////////////////////////////////////////
21 //globale variables
22
23 string globstrNameMatResult;
24 double SamRad, ConRad, FurInnerRad, FurOuterRad;
25 double pathInFur, pathInCon, pathInSam,pathOutSam,pathOutCon,pathOutFur;
26 matrix maBeamInCut, maBeamOutCut;
27 vector vEnergy, vmuSam, vmuCon, vmuFur;
28
29
30 //////////////////////////////////////////////////
31 // start your functions here
32 void Transmission(
33     double Einci,double beamradius,int iNumIncr,string strwksAngle,
34     double detdist,int iNumChan,int iNumChanEP,double chwidth,double diaSam,
35     double ScatCrossSectSam,double AbsCrossSectSam,double PDSam,double diaCon,double
        wallCon,
36     double ScatCrossSectCon,double AbsCrossSectCon,double PDCon,double diaFur,double
        wallFur,
```

```

37         double ScatCrossSectFur,double AbsCrossSectFur, double PDFur)
38     {
39         ///////////////////////////////////////////////////
40         //Transmission - supplies the Origin Matrix and Layers for the data calculated
41         // - Controls the scatteringpoint grid inside the materials taking care about the
42         // fact, that there are "empty" regions
43         ///////////////////////////////////////////////////
44         if(iNumChan== -1 && iNumChanEP== -1)
45         {
46             iNumChan=1; chwidth=1; iNumChanEP=1; detdist=-1;
47         };
48
49         int iMaterial, iAcac, iAcacs, iAsacs, iAaa, iAaac, iAaacs, iAngle;
50         double SamEnvIncr, slopeM, interB, theta, theta_deg, PY, PX, muSamEO, muConEO, muFurEO;
51         vector vRadii(4), vChannel(iNumChan), vAcac(iNumChan), vAcacs(iNumChan), vAsacs(iNumChan),
52             vAaa(iNumChan), vAaac(iNumChan), vAaacs(iNumChan);
53
54         WorksheetPage wpAngle = Project.WorksheetPages(strwksAngle);
55         Worksheet wksAngle = wpAngle.Layers(0);
56         Column colAngle = wksAngle.Columns(0);
57         vector& vAngle=colAngle.GetDataObject();
58         int incolsdet= vAngle.GetSize();
59         double minAngle=vAngle[0];
60         double maxAngle=vAngle[incolsdet-1];
61
62         ///////////////////////////////////////////////////
63         //Creates a matrix page in the dimension of to store for each pixel the
64         //factors A,S,SC / A,C,SC /A,C,C
65         ///////////////////////////////////////////////////
66
67         //name of the Matrix generated
68         globstrNameMatResult.Format("dr%d", iNumIncr);
69         //If Matrix Page doesn't exist, create from Template, else take
70         MatrixPage MatWPResult = Project.MatrixPages (globstrNameMatResult);
71         if (!MatWPResult)
72         {
73             MatWPResult.Create("MATABSKOEF");
74             MatWPResult.Rename(globstrNameMatResult);
75         };
76         //Sheet 1 contains the absorption coefficients A_a,a
77         MatrixLayer MatLayAaa = MatWPResult.Layers(0);
78         MatrixObject MatObjAaa= MatLayAaa.MatrixObjects(0);
79         Matrix MatAaa(MatLayAaa);
80         MatAaa.SetSize(iNumChan,incolsdet);
81         MatAaa.SetXMin(minAngle);
82         MatAaa.SetXMax(maxAngle);
83         MatAaa.SetYMin(1);
84         MatAaa.SetYMax(iNumChan);
85         //Sheet 2 contains the absorption coefficients A_a,ac
86         MatrixLayer MatLayAaac = MatWPResult.Layers(1);
87         MatrixObject MatObjAaac= MatLayAaac.MatrixObjects(0);
88         Matrix MatAaac(MatLayAaac);
89         MatAaac.SetSize(iNumChan,incolsdet);
90         MatAaac.SetXMin(minAngle);
91         MatAaac.SetXMax(maxAngle);
92         MatAaac.SetYMin(1);
93         MatAaac.SetYMax(iNumChan);
94         //Sheet 3 contains the absorption coefficients A_a,acs
95         MatrixLayer MatLayAaacs = MatWPResult.Layers(2);
96         MatrixObject MatObjAaacs= MatLayAaacs.MatrixObjects(0);
97         Matrix MatAaacs(MatLayAaacs);
98         MatAaacs.SetSize(iNumChan,incolsdet);

```

```

99     MatAaacs.SetXMin(minAngle);
100    MatAaacs.SetXMax(maxAngle);
101    MatAaacs.SetYMin(1);
102    MatAaacs.SetYMax(iNumChan);
103    //Sheet 4 contains the absorption coefficients A_c,ac
104    MatrixLayer MatLayAcac = MatWResult.Layers(3);
105    MatrixObject MatObjAcac= MatLayAcac.MatrixObjects(0);
106    Matrix MatAcac(MatLayAcac);
107    MatAcac.SetSize(iNumChan,incolsdet);
108    MatAcac.SetXMin(minAngle);
109    MatAcac.SetXMax(maxAngle);
110    MatAcac.SetYMin(1);
111    MatAcac.SetYMax(iNumChan);
112    //Sheet 5 contains the absorption coefficients A_c,acs
113    MatrixLayer MatLayAcacs = MatWResult.Layers(4);
114    MatrixObject MatObjAcacs= MatLayAcacs.MatrixObjects(0);
115    Matrix MatAcacs(MatLayAcacs);
116    MatAcacs.SetSize(iNumChan,incolsdet);
117    MatAcacs.SetXMin(minAngle);
118    MatAcacs.SetXMax(maxAngle);
119    MatAcacs.SetYMin(1);
120    MatAcacs.SetYMax(iNumChan);
121    //Sheet 6 contains the absorption coefficients A_s,acs
122    MatrixLayer MatLayAsacs = MatWResult.Layers(5);
123    MatrixObject MatObjAsacs= MatLayAsacs.MatrixObjects(0);
124    Matrix MatAsacs(MatLayAsacs);
125    MatAsacs.SetSize(iNumChan,incolsdet);
126    MatAsacs.SetXMin(minAngle);
127    MatAsacs.SetXMax(maxAngle);
128    MatAsacs.SetYMin(1);
129    MatAsacs.SetYMax(iNumChan);
130
131    //////////////////////////////////////
132    //Definition of the variables for the sample grid
133    //////////////////////////////////////
134    SamRad = diaSam/2;
135    ConRad=diaCon/2;
136    FurInnerRad=diaFur/2-wallFur;
137    FurOuterRad=diaFur/2;
138    vRadii[0]=SamRad; vRadii[1]=ConRad;vRadii[2]=FurInnerRad;vRadii[3]=FurOuterRad;
139    SamEnvIncr = ConRad/iNumIncr;
140
141    //////////////////////////////////////
142    //Definition of the variables for the absorption calculation
143    //////////////////////////////////////
144    vChannel=TOFtoE(Einci, detdist, iNumChan, iNumChanEP, chwidth);
145    vmuSam.SetSize(iNumChan), vmuCon.SetSize(iNumChan), vmuFur.SetSize(iNumChan);
146    vmuSam=PDSam*(ScatCrossSectSam+AbsCrossSectSam*sqrt(25.3)/sqrt(vEnergy))*1E-24;
147    vmuCon=PDCon*(ScatCrossSectCon+AbsCrossSectCon*sqrt(25.3)/sqrt(vEnergy))*1E-24;
148    vmuFur=PDFur*(ScatCrossSectFur+AbsCrossSectFur*sqrt(25.3)/sqrt(vEnergy))*1E-24;
149
150    muSamE0=PDSam*(ScatCrossSectSam+AbsCrossSectSam*sqrt(25.3)/sqrt(Einci))*1E-24;
151    muConE0=PDCon*(ScatCrossSectCon+AbsCrossSectCon*sqrt(25.3)/sqrt(Einci))*1E-24;
152    muFurE0=PDFur*(ScatCrossSectFur+AbsCrossSectFur*sqrt(25.3)/sqrt(Einci))*1E-24;
153
154    //////////////////////////////////////
155    //Definition of the Progress box 1
156    //////////////////////////////////////
157    progressBar PrBoxDets("Fortschritt der AbsCor bzgl. Winkel:", PBOX_TOPMOST);
158    PrBoxDets.SetRange(0,incolsdet-1);
159    string strPrBoxDets;
160

```

```

161 //////////////////////////////////////////////////
162 //FOR-loop over all detectors
163 //////////////////////////////////////////////////
164 for (iAngle=0; iAngle<=incolsdet-1; iAngle++)
165 {
166
167     //////////////////////////////////////////////////
168     //Calculating the scattering angle in RAD and DEG
169     //as well as first PY for each angle
170     //////////////////////////////////////////////////
171     theta= vAngle[iAngle]*PI/180;
172     theta_deg=vAngle[iAngle];
173     if (theta_deg==90)
174     {slopeM=NANUM;}
175     else
176     {slopeM=tan(theta)};
177     PY = -(beamradius -rmod((beamradius-0.5*SamEnvIncr),SamEnvIncr));
178     //////////////////////////////////////////////////
179     //Definition of the Progress box 2
180     //////////////////////////////////////////////////
181     strPrBoxDets.Format("Current at Scattering Angle: %f", theta_deg);
182     if (PrBoxDets.Set(iAngle))
183     {
184         PrBoxDets.SetText(strPrBoxDets, PBOXT_TITLE);
185     }
186     else
187     {
188         out_str("User abort!");
189         break;
190     }
191     //////////////////////////////////////////////////
192     //While-loop over all PY iluminated by the beam, which are NOT air
193     //BEGIN
194     //////////////////////////////////////////////////
195     do
196     {
197         maBeamInCut=InterCircLin(0.0, PY, vRadii);
198         PX=maBeamInCut[3][2]-rmod((maBeamInCut[3][2]+0.5*SamEnvIncr),SamEnvIncr);
199         //////////////////////////////////////////////////
200         //While-loop over all PX illuminated by the beam
201         //BEGIN
202         //////////////////////////////////////////////////
203         do
204         {
205             //Here we reached the scattering point and we have to calculate interB for the
206             //scattered beam as well as the matrix with all intersection points of the
207             //scattered beam with the sample environment
208             if (slopeM==NANUM){interB=PX}else{interB=PY-slopeM*PX};
209             maBeamOutCut=InterCircLin(slopeM, interB, vRadii);
210             //////////////////////////////////////////////////
211             //Flightpath will calculate the different possible flightpath and return as well
212             //in which material the current scattering point is located 1=Sample, 2=Container
213             //3=furnace
214             //BEGIN
215             //////////////////////////////////////////////////
216             iMaterial = flightpath(PX, PY);
217             if (iMaterial==NANUM)
218             {
219                 printf("Function flightpath didn't return the right Material declaration.\n");
220                 break;
221             };
222             if (iMaterial==1)

```

```

223 {
224     vAsacs+=exp(-( muSamEO*pathInSam+vmuSam*pathOutSam
225                   +muConEO*pathInCon+vmuCon*pathOutCon
226                   +muFurEO*pathInFur+vmuFur*pathOutFur)); iAsacs+=1;
227 };
228 if(iMaterial==2)
229 {
230     vAcacs+=exp(-( muSamEO*pathInSam+vmuSam*pathOutSam
231                   +muConEO*pathInCon+vmuCon*pathOutCon
232                   +muFurEO*pathInFur+vmuFur*pathOutFur)); iAcacs+=1;
233     vAcac+=exp(-( muConEO*pathInCon+vmuCon*pathOutCon
234                   +muFurEO*pathInFur+vmuFur*pathOutFur)); iAcac+=1;
235 };
236 if(iMaterial==3)
237 {
238     vAaacs+=exp(-( muSamEO*pathInSam+vmuSam*pathOutSam
239                   +muConEO*pathInCon+vmuCon*pathOutCon
240                   +muFurEO*pathInFur+vmuFur*pathOutFur)); iAaacs+=1;
241     vAaac+=exp(-( muConEO*pathInCon+vmuCon*pathOutCon
242                   +muFurEO*pathInFur+vmuFur*pathOutFur)); iAaac+=1;
243     vAaa+=exp(-(muFurEO*pathInFur+vmuFur*pathOutFur)); iAaa+=1;
244 };
245
246 ///////////////////////////////////////////////////
247 //END
248 //While-loop over all PX to get the matrix containing a visualization of the
249 //scattering points
250 ///////////////////////////////////////////////////
251 PX+=SamEnvIncr;
252 //Need a jump to inner furnace wall righth site?
253 if ((PX>maBeamInCut[2][2] && maBeamInCut[1][2]==NANUM && PX<maBeamInCut[2][0])
254     || (PX>maBeamInCut[1][0] && PX<maBeamInCut[2][0]))
255     {PX=maBeamInCut[2][0]
256      -rmod((maBeamInCut[2][0]-0.5*SamEnvIncr),SamEnvIncr)+SamEnvIncr;};
257 //Need a jump to outer container wall left site?
258 if (PX>maBeamInCut[2][2] && PX<maBeamInCut[1][2])
259     {PX=maBeamInCut[1][2] -rmod((maBeamInCut[1][2]+0.5*SamEnvIncr),SamEnvIncr);};
260 } while (PX<=maBeamInCut[3][0]);
261 ///////////////////////////////////////////////////
262 //END
263 //While-loop over all PX to get the matrix containing a visualization of the
264 //scattering points
265 ///////////////////////////////////////////////////
266
267 PY+=SamEnvIncr;
268 //Need a jump to outer container wall bottom?
269 if (PY>-FurInnerRad && PY<-ConRad)
270     {PY = -(ConRad -rmod((ConRad-0.5*SamEnvIncr),SamEnvIncr));};
271 //Need a jump to inner furnace wall top?
272 if (PY>ConRad && PY < FurInnerRad)
273     {PY = FurInnerRad -rmod((FurInnerRad-0.5*SamEnvIncr),SamEnvIncr)+SamEnvIncr;};
274 } while (PY<=beamradius);
275 ///////////////////////////////////////////////////
276 //END
277 //While-loop over all PY to get the matrix containing a visualization of the scattering
278 //points
279 ///////////////////////////////////////////////////
280
281 vAsacs=vAsacs/iAsacs;
282 vAcacs=vAcacs/iAcacs; vAcac=vAcac/iAcac;
283 vAaacs=vAaacs/iAaacs; vAaac=vAaac/iAaac; vAaa=vAaa/iAaa;
284 ///////////////////////////////////////////////////

```

```

285 //Writing in the corresponding sheets and columns with error handling
286 ///////////////////////////////////////////////////////////////////
287 //Asacs
288 iAsacs=MatAsacs.SetColumn(vAsacs, iAngle);
289 if(iAsacs!=0)
290 {
291     printf("Warning: Given vector size differs from the column size of %s."
292           "Size difference=%d\n",MatAsacs.GetName(),iAsacs);
293 };
294 //Acacs
295 iAcacs=MatAcacs.SetColumn(vAcacs, iAngle);
296 if(iAcacs!=0)
297 {
298     printf("Warning: Given vector size differs from the column size of %s."
299           "Size difference=%d\n",MatAcacs.GetName(),iAcacs);
300 };
301 //Acac
302 iAcac=MatAcac.SetColumn(vAcac, iAngle);
303 if(iAcac!=0)
304 {
305     printf("Warning: Given vector size differs from the column size of %s."
306           "Size difference=%d\n",MatAcac.GetName(),iAcac);
307 };
308 //Aaacs
309 iAaacs=MatAaacs.SetColumn(vAaacs, iAngle);
310 if(iAaacs!=0)
311 {
312     printf("Warning: Given vector size differs from the column size of %s."
313           "Size difference=%d\n",MatAaacs.GetName(),iAaacs);
314 };
315 //Aaac
316 iAaac=MatAaac.SetColumn(vAaac, iAngle);
317 if(iAaac!=0)
318 {
319     printf("Warning: Given vector size differs from the column size of %s."
320           "Size difference=%d\n",MatAaac.GetName(),iAaac);
321 };
322 //Aaa
323 iAaa=MatAaa.SetColumn(vAaa, iAngle);
324 if(iAaa!=0)
325 {
326     printf("Warning: Given vector size differs from the column size of %s."
327           "Size difference=%d\n",MatAaa.GetName(),iAaa);
328 };
329 ///////////////////////////////////////////////////////////////////
330 //END Writing setting all values back to the initial one...
331 ///////////////////////////////////////////////////////////////////
332 iAsacs=0; iAcacs=0; iAcac=0; iAaacs=0; iAaac=0; iAaa=0;
333 vAsacs=0; vAcacs=0; vAcac=0; vAaacs=0; vAaac=0; vAaa=0;
334
335 };
336 printf("Das wars.\n");
337 }
338
339
340 int flightpath(double PX, double PY)
341 {
342 ///////////////////////////////////////////////////////////////////
343 //flightpath - discriminates the different scattering cases
344 //           - calculates the corresponding flightpath
345 //           - calculates the energy dependent absorption
346 ///////////////////////////////////////////////////////////////////

```

```

347     int iMaterial;
348
349     pathInSam=0; pathOutSam=0; pathInCon=0; pathOutCon=0; pathInFur=0; pathOutFur=0;
350     //discrimination case 1: scattering inside sample
351     //discrimination case 1: scattering inside sample
352     //discrimination case 1: scattering inside sample
353     if (sqrt(PX^2+PY^2)<=SamRad)
354     {
355         iMaterial=1;
356         pathInFur += abs(maBeamInCut[3][2]-maBeamInCut[2][2]);
357         pathInCon += abs(maBeamInCut[1][2]-maBeamInCut[0][2]);
358         pathInSam += abs(maBeamInCut[0][2]-PX);
359
360         if(maBeamOutCut[0][1]>PY) //to the right
361         {
362             pathOutSam += sqrt((PX-maBeamOutCut[0][0])^2 + (PY-maBeamOutCut[0][1])^2);
363             pathOutCon += sqrt((maBeamOutCut[0][0]-maBeamOutCut[1][0])^2
364                               + (maBeamOutCut[0][1]-maBeamOutCut[1][1])^2);
365             pathOutFur += sqrt((maBeamOutCut[2][0]-maBeamOutCut[3][0])^2
366                               + (maBeamOutCut[2][1]-maBeamOutCut[3][1])^2);
367         }
368         else //to the left
369         {
370             pathOutSam += sqrt((PX-maBeamOutCut[0][2])^2 + (PY-maBeamOutCut[0][3])^2);
371             pathOutCon += sqrt((maBeamOutCut[0][2]-maBeamOutCut[1][2])^2
372                               + (maBeamOutCut[0][3]-maBeamOutCut[1][3])^2);
373             pathOutFur += sqrt((maBeamOutCut[2][2]-maBeamOutCut[3][2])^2
374                               + (maBeamOutCut[2][3]-maBeamOutCut[3][3])^2);
375         };
376     }
377     //discrimination case 2: scattering inside container
378     //discrimination case 2: scattering inside container
379     //discrimination case 2: scattering inside container
380     else if (sqrt(PX^2+PY^2)>SamRad && sqrt(PX^2+PY^2)<=ConRad)
381     {
382         iMaterial=2;
383
384         //discrimination case 2_1: for pathIn where do the scattering point lay exactly
385         //discrimination case 2_1: for pathIn where do the scattering point lay exactly
386         //discrimination case 2_1: for pathIn where do the scattering point lay exactly
387         if((maBeamInCut[0][2] && PX<maBeamInCut[0][2]) || maBeamInCut[0][2]==NANUM)
388             //IN intersect once with furnace and container
389             {
390                 pathInFur += abs(maBeamInCut[3][2]-maBeamInCut[2][2]);
391                 pathInCon += abs(maBeamInCut[1][2]-PX);
392             }
393         else
394             //In intersect once with furnace and sample and twice with container
395             {
396                 pathInFur += abs(maBeamInCut[3][2]-maBeamInCut[2][2]);
397                 pathInCon += abs(maBeamInCut[1][2]-maBeamInCut[0][2]);
398                 pathInSam += abs(maBeamInCut[0][2]-maBeamInCut[0][0]);
399                 pathInCon += abs(maBeamInCut[0][0]-PX);
400             };
401
402         //discrimination case 2_2: for pathOut where do the scattering point lay exactly
403         //discrimination case 2_2: for pathOut where do the scattering point lay exactly
404         //discrimination case 2_2: for pathOut where do the scattering point lay exactly
405         if(maBeamOutCut[0][3] && (maBeamOutCut[0][3]>PY || maBeamOutCut[0][1]>PY))
406             //Out intersect once with furnace and sample and twice with container
407             {
408                 if(maBeamOutCut[1][1]>PY) //to the right

```

```

409     {
410         pathOutCon += sqrt((PX-maBeamOutCut[0][2])^2
411             + (PY-maBeamOutCut[0][3])^2);
412         pathOutSam +=sqrt((maBeamOutCut[0][2]-maBeamOutCut[0][0])^2
413             + (maBeamOutCut[0][3]-maBeamOutCut[0][1])^2);
414         pathOutCon +=sqrt((maBeamOutCut[0][0]-maBeamOutCut[1][0])^2
415             + (maBeamOutCut[0][1]-maBeamOutCut[1][1])^2);
416         pathOutFur += sqrt((maBeamOutCut[2][0]-maBeamOutCut[3][0])^2
417             + (maBeamOutCut[2][1]-maBeamOutCut[3][1])^2);
418     }
419     else //to the left
420     {
421         pathOutCon += sqrt((PX-maBeamOutCut[0][0])^2
422             + (PY-maBeamOutCut[0][1])^2);
423         pathOutSam +=sqrt((maBeamOutCut[0][0]-maBeamOutCut[0][2])^2
424             + (maBeamOutCut[0][1]-maBeamOutCut[0][3])^2);
425         pathOutCon +=sqrt((maBeamOutCut[0][2]-maBeamOutCut[1][2])^2
426             + (maBeamOutCut[0][3]-maBeamOutCut[1][3])^2);
427         pathOutFur += sqrt((maBeamOutCut[2][2]-maBeamOutCut[3][2])^2
428             + (maBeamOutCut[2][3]-maBeamOutCut[3][3])^2);
429     };
430 }
431 else
432 //Out intersect once with furnace and container
433 {
434     if(maBeamOutCut[1][1]>PY) //to the right
435     {
436         pathOutCon += sqrt((PX-maBeamOutCut[1][0])^2
437             + (PY-maBeamOutCut[1][1])^2);
438         pathOutFur += sqrt((maBeamOutCut[2][0]-maBeamOutCut[3][0])^2
439             + (maBeamOutCut[2][1]-maBeamOutCut[3][1])^2);
440     }
441     else //to the left
442     {
443         pathOutCon += sqrt((PX-maBeamOutCut[1][2])^2
444             + (PY-maBeamOutCut[1][3])^2);
445         pathOutFur += sqrt((maBeamOutCut[2][2]-maBeamOutCut[3][2])^2
446             + (maBeamOutCut[2][3]-maBeamOutCut[3][3])^2);
447     }
448 };
449 }
450 ///////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////
451 //discrimination case 3: scattering inside furnace
452 ///////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////
453 else if (sqrt(PX^2+PY^2)>FurInnerRad && sqrt(PX^2+PY^2)<=FurOuterRad)
454 {
455     iMaterial=3;
456     ///////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////
457     //discrimination case 3_1: for pathIn where do the scattering point lay exactly
458     ///////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////
459     if(maBeamInCut[2][0] && PX>maBeamInCut[2][0])
460     {
461         if (maBeamInCut[1][0])
462         {
463             if (maBeamInCut[0][0])
464             //In intersect twice with furnace and container and once with sample
465             {
466                 pathInFur += abs(maBeamInCut[3][2]-maBeamInCut[2][2]);
467                 pathInCon += abs(maBeamInCut[1][2]-maBeamInCut[0][2]);
468                 pathInSam += abs(maBeamInCut[0][2]-maBeamInCut[0][0]);
469                 pathInCon += abs(maBeamInCut[0][0]-maBeamInCut[1][0]);
470                 pathInFur += abs(maBeamInCut[2][0]-PX);

```



```

471     }
472     else
473     //In intersect twice with furnace and once with container
474     {
475         pathInFur += abs(maBeamInCut[3][2]-maBeamInCut[2][2]);
476         pathInCon += abs(maBeamInCut[1][2]-maBeamInCut[1][0]);
477         pathInFur += abs(maBeamInCut[2][0]-PX);
478     };
479 }
480 else
481 //In intersect twice with furnace
482 {
483     pathInFur += abs(maBeamInCut[3][2]-maBeamInCut[2][2]);
484     pathInFur += abs(maBeamInCut[2][0]-PX);
485 };
486 }
487 else
488 //In intersect once with furnace
489 {
490     pathInFur += abs(maBeamInCut[3][2]-PX);
491 };
492 ///////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////
493 //discrimination case 3_2: for pathOut where do the scattering point lay exactly
494 ///////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////
495 if(maBeamOutCut[2][1] && (PY<maBeamOutCut[2][1] || PY<maBeamOutCut[2][3]))
496 {
497     if (maBeamOutCut[1][1] && (PY<maBeamOutCut[1][1] || PY<maBeamOutCut[1][3]))
498     {
499         if (maBeamOutCut[0][0] && (PY<maBeamOutCut[0][1] || PY<maBeamOutCut[0][3]))
500         //Out intersect twice with furnace and container and once with sample
501         {
502             if(maBeamOutCut[3][1]>PY) //to the right
503             {
504                 pathOutFur += sqrt((PX-maBeamOutCut[2][2])^2
505                     + (PY-maBeamOutCut[2][3])^2);
506                 pathOutCon += sqrt((maBeamOutCut[1][2]-maBeamOutCut[0][2])^2
507                     + (maBeamOutCut[1][3]-maBeamOutCut[0][3])^2);
508                 pathOutSam += sqrt((maBeamOutCut[0][2]-maBeamOutCut[0][0])^2
509                     + (maBeamOutCut[0][3]-maBeamOutCut[0][1])^2);
510                 pathOutCon +=sqrt((maBeamOutCut[0][0]-maBeamOutCut[1][0])^2
511                     + (maBeamOutCut[0][1]-maBeamOutCut[1][1])^2);
512                 pathOutFur += sqrt((maBeamOutCut[2][0]-maBeamOutCut[3][0])^2
513                     + (maBeamOutCut[2][1]-maBeamOutCut[3][1])^2);
514             }
515             else //to the left
516             {
517                 pathOutFur += sqrt((PX-maBeamOutCut[2][0])^2
518                     + (PY-maBeamOutCut[2][1])^2);
519                 pathOutCon += sqrt((maBeamOutCut[1][0]-maBeamOutCut[0][0])^2
520                     + (maBeamOutCut[1][1]-maBeamOutCut[0][1])^2);
521                 pathOutSam += sqrt((maBeamOutCut[0][0]-maBeamOutCut[0][2])^2
522                     + (maBeamOutCut[0][1]-maBeamOutCut[0][3])^2);
523                 pathOutCon +=sqrt((maBeamOutCut[0][2]-maBeamOutCut[1][2])^2
524                     + (maBeamOutCut[0][3]-maBeamOutCut[1][3])^2);
525                 pathOutFur += sqrt((maBeamOutCut[2][2]-maBeamOutCut[3][2])^2
526                     + (maBeamOutCut[2][3]-maBeamOutCut[3][3])^2);
527             };
528         }
529     else
530     //Out intersect twice with furnace and once with container
531     {
532         if(maBeamOutCut[3][1]>PY) //to the right

```

```

533     {
534         pathOutFur += sqrt((PX-maBeamOutCut[2][2])^2
535             + (PY-maBeamOutCut[2][3])^2);
536         pathOutCon +=sqrt((maBeamOutCut[1][2]-maBeamOutCut[1][0])^2
537             + (maBeamOutCut[1][3]-maBeamOutCut[1][1])^2);
538         pathOutFur += sqrt((maBeamOutCut[2][0]-maBeamOutCut[3][0])^2
539             + (maBeamOutCut[2][1]-maBeamOutCut[3][1])^2);
540     }
541     else //to the left
542     {
543         pathOutFur += sqrt((PX-maBeamOutCut[2][0])^2
544             + (PY-maBeamOutCut[2][1])^2);
545         pathOutCon +=sqrt((maBeamOutCut[1][0]-maBeamOutCut[1][2])^2
546             + (maBeamOutCut[1][1]-maBeamOutCut[1][3])^2);
547         pathOutFur += sqrt((maBeamOutCut[2][2]-maBeamOutCut[3][2])^2
548             + (maBeamOutCut[2][3]-maBeamOutCut[3][3])^2);
549     };
550 };
551 }
552 else
553 //Out intersect twice with furnace material
554 {
555     if(maBeamOutCut[3][1]>PY) //to the right
556     {
557         pathOutFur += sqrt((PX-maBeamOutCut[2][2])^2
558             + (PY-maBeamOutCut[2][3])^2);
559         pathOutFur += sqrt((maBeamOutCut[2][0]-maBeamOutCut[3][0])^2
560             + (maBeamOutCut[2][1]-maBeamOutCut[3][1])^2);
561     }
562     else //to the left
563     {
564         pathOutFur += sqrt((PX-maBeamOutCut[2][0])^2
565             + (PY-maBeamOutCut[2][1])^2);
566         pathOutFur += sqrt((maBeamOutCut[2][2]-maBeamOutCut[3][2])^2
567             + (maBeamOutCut[2][3]-maBeamOutCut[3][3])^2);
568     };
569 };
570 }
571 else
572 //Out intersect just once with furnace material
573 {
574     if(maBeamOutCut[3][1]>PY) //to the right
575     {
576         pathOutFur += sqrt((PX-maBeamOutCut[3][0])^2
577             + (PY-maBeamOutCut[3][1])^2);
578     }
579     else //to the left
580     {
581         pathOutFur += sqrt((PX-maBeamOutCut[3][2])^2
582             + (PY-maBeamOutCut[3][3])^2);
583     };
584 };
585 }
586 else {iMaterial=NANUM;}; //some went wrong with PX and or PY
587 return iMaterial;
588 }
589
590
591 vector TOFtoE(double Einci,double detdist,int iNumChan,int iNumChanEP,double chwidth)
592 {
593     //////////////////////////////////////
594     //TOFtoE

```

```

595 ///////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////
596 double MassNeutron, JtomeV, meVtoJ;
597 MassNeutron=1.674927351E-27;           //mass of a neutron [kg]
598 meVtoJ=1.602176565E-22;               //factor to transfrom from meV to J
599 JtomeV=1/meVtoJ;                       //and the invers
600 vector vChannel(iNumChan);
601 vEnergy.SetSize(iNumChan);
602 if (iNumChanEP!=-1)
603 {
604     if(detdist!=-1)
605     {
606         for (int iChan=1; iChan<=iNumChan; iChan++)
607         {
608             vEnergy[iChan-1]=0.5 *
609                 MassNeutron*(detdist/((detdist/sqrt(2*Einci*meVtoJ/MassNeutron))
610                     -((iNumChanEP-iChan)*chwidth*1E-6)))^2*JtomeV;
611             vChannel[iChan-1]=iChan;
612         }
613     }
614     else
615     {
616         vEnergy[iNumChan-1]=Einci;
617         vChannel[iNumChan-1]=iNumChan;
618     }
619 }
620 else
621 {
622     if (chwidth!=-1)
623     {
624         for (int iChan=1; iChan<=iNumChan; iChan++)
625         {
626             vEnergy[iChan-1]=Einci-((iChan-1)-(iNumChan-1)/2)*chwidth; //Defined as energy
627             loss
628             vChannel[iChan-1]=iChan;                                     //of the neutron
629         }
630     }
631     else
632     {
633         char strDEBook[200];
634         LT_get_str("strDEBook$",strDEBook,200);
635         WorksheetPage wpDE = Project.WorksheetPages(strDEBook);
636         Worksheet wksDE = wpDE.Layers(1);
637         Column colDE = wksDE.Columns(0);
638         vector& vDE=colDE.GetDataObject();
639         for (int iChan=1; iChan<=iNumChan; iChan++)
640         {
641             vEnergy[iChan-1]=Einci-vDE[iChan-1];
642             vChannel[iChan-1]=iChan;
643         }
644     }
645 }
646 ///////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////
647 //returns the result
648 ///////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////
649 return vChannel;
650 }
651
652
653 matrix InterCircLin(double slopeM, double interB, vector vRadius)
654 {

```

```

655 //////////////////////////////////////////////////
656 //InterCircLin - calculates the intersection between a line and a number of circles
657 //      - returns a Matrix with 4 columns X1 Y1 X2 Y2 number of lines agree with number
658 //      radii in the vector vecRadius
659 //      - If there is no or just one intersection point X1X2 X2Y2 or X2Y2 are NANUM
660 //      - If the line is a vertical interb slope=NANUM and interB should store PX
661 //////////////////////////////////////////////////
662
663 //////////////////////////////////////////////////
664 //Solves the intersection equation for circle funktion and a line
665 //equation to solve is quadrativ and contains Radius of the circle, slope as function of
666 //theta and interception from the corresponding point P(PX/PY)
667 //////////////////////////////////////////////////
668 vector<double> vpValue(vRadius.GetSize()), vqValue(vRadius.GetSize()),
669                  vDiscrim(vRadius.GetSize());
670 matrix<double> maResult(vRadius.GetSize(),4);
671 //calculates p, q as well as discriminant of the quadratic equation
672 vpValue = (2*slopeM*interB)/(slopeM^2 + 1);
673 vqValue = (interB^2 - vRadius^2) / (slopeM^2 + 1);
674 vDiscrim= (vpValue/2)^2-vqValue;
675 // for all negativ discriminant the values will be NANUM, else calculates corresponding X/Y
676 maResult=NANUM;
677 for (int i1=0; i1<vRadius.GetSize(); i1++)
678 {
679     if(slopeM==NANUM)
680     {
681         maResult[i1][0]=interB;
682         maResult[i1][1]=sqrt(vRadius[i1]^2-interB^2);
683         maResult[i1][2]=interB;
684         maResult[i1][3]=-sqrt(vRadius[i1]^2-interB^2);
685     }
686     else
687     {
688         if (vDiscrim[i1]>0)
689         {
690             maResult[i1][0]=-vpValue[i1]/2+ sqrt(vDiscrim[i1]);
691             maResult[i1][1]=slopeM*maResult[i1][0]+interB;
692             maResult[i1][2]=-vpValue[i1]/2-sqrt(vDiscrim[i1]);
693             maResult[i1][3]=slopeM*maResult[i1][2]+interB;
694         };
695         if (vDiscrim[i1]==0)
696         {
697             maResult[i1][0]=-vpValue[i1]/2+ sqrt(vDiscrim[i1]);
698             maResult[i1][1]=slopeM*maResult[i1][0]+interB;
699             maResult[i1][2]=NANUM;
700             maResult[i1][3]=NANUM;
701         };
702     };
703 };
704 return maResult;
705 }

```

# Programme zur Mehrfachstreu Korrektur

```

1  C2345678901234567890123456789012345678901234567890123456789012
2  C
3  C  MULTIPLE SCATTERING PROGRAM FOR INELASTIC SCATTERING
4  C  CYLINDRICAL CELL
5  C  BASED ON PROGRAM PARTS WRITTEN BY A. ORECCHINI
6  C  MODEL S(Q,E) WILL BE READ FROM EXTRENAL DATA
7  C
8
9  IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
10 DIMENSION IND(10001),SCS(20),SCD(20,20),JSTAR(10),FASM(10001)
11 DIMENSION TAU1(40),TAUU(40),TAUD(40),TAUUS(40),DTHG(20),VOLS(20)
12 DIMENSION SCORR(20,20),SCSC(20)
13 REAL*8 MUS(20),MUA,MUT,MUA0(20),K0,K02,KF,KF2
14 COMMON /CILN/ RC(20),NCIL
15 CHARACTER FILEMOD*50, FILEIN*50,FILEOUT*50
16 DIMENSION SMOD(452,402),SAMOD(452),ENMOD(402),BUFFER(452)
17 NENMOD=402
18 NSAMOD=452
19 SASTART=3.581D00
20 SAEND=94.125D00
21 ENSTART=-30.D00
22 ENEND=30.D00
23 DSAMOD=(SAEND-SASTART)/451
24 DENMOD=(ENEND-ENSTART)/401
25 JSTAR(1)=-11
26 JSTAR(2)=-29
27 JSTAR(3)=-13
28 JSTAR(4)=-67
29 JSTAR(5)=-89
30 JSTAR(6)=-3
31 JSTAR(7)=-19
32 JSTAR(8)=-7
33 JSTAR(9)=-23
34 JSTAR(10)=-123
35 PG=DASIN(1.D 00)*2.D 00 !PI
36 DPG=2.D 00*PG !2*PI
37 QPG=4.D 00*PG !4*PI
38 ALFA=2.0721D 00 !CONVERSION FACTOR MEV TO A-1
39 JJ=13
40 FILEIN='InRb1.dat'
41 FILEOUT='OutRb1.dat'
42 FILEMOD='MatMScatIn1.dat'
43 OPEN(UNIT=4,FILE=FILEIN,STATUS='OLD')
44 OPEN(UNIT=7,FILE=FILEOUT)
45 WRITE(*,116)
46 WRITE(7,116)
47 WRITE(*,117)
48 WRITE(7,117)
49 WRITE(*,118)
50 WRITE(7,118)
51 WRITE(*,116)
52 WRITE(7,116)
53 WRITE(*,119)FILEIN
54 WRITE(7,119)FILEIN
55 WRITE(*,120)FILEOUT
56 WRITE(7,120)FILEOUT
57 WRITE(7,121)FILEMOD
58 WRITE(*,*)'CURRENTLY READING MODEL S(2THETA,E) FROM: ',FILEMOD
59 OPEN(UNIT=10,FILE=FILEMOD,STATUS='OLD')

```

```

60      DO 31 ISTEN=1,NENMOD
61          ENACT=ENSTART+(ISTEN-1)*DENMOD
62          ENMOD(ISTEN)=ENACT
63          READ(10,*)BUFFER
64          DO 32 ISTSA=1,NSAMOD
65              SMOD(ISTSA,ISTEN)=BUFFER(ISTSA)
66              SAACT=SASTART+(ISTSA-1)*DSAMOD
67              RADSA=SAACT/1.8D 02*PG
68              RADDSAMO=DSAMOD/1.8D 02*PG
69              SAMOD(ISTSA)=RADSA
70      32      CONTINUE
71      31      CONTINUE
72      CLOSE(10)
73  C
74      READ(4,*)DNDAT          !NUMBER OF DIFFERENT BLOCKS
75      NDAT=DNDAT
76      WRITE(7,122)NDAT
77      WRITE(*,122)NDAT
78      DO 29 IINPUT=1,NDAT
79          WRITE(7,123)IINPUT
80          WRITE(*,123)IINPUT
81          READ(4,*)DNCIL      !NUMBER OF DIFFERENT CYLINDER
82          NCIL=DNCIL
83  C
84  C  THE RADII MUST BE SORTED FROM INNER TO OUTER RADIUS
85  C  THE VALUE OF THE ABSORPTION MUST BE THE ONE AT 25.25 MEV
86  C
87      WRITE(7,124)NCIL
88      WRITE(*,124)NCIL
89      SS=0.D00
90      SA=0.D00
91      WRITE(*,126)
92      WRITE(7,126)
93      DO 1 I=1,NCIL
94          READ(4,*)RC(I),MUS(I),MUA
95          WRITE(*,127)I,RC(I),MUS(I),MUA
96          WRITE(7,127)I,RC(I),MUS(I),MUA
97          SS=SS+MUS(I)
98          SA=SA+MUA
99      1      MUA0(I)=MUA*DSQRT(2.525D 01)
100     READ(4,*)EO,E1,E2,DE,SAMP
101     WRITE(*,129)
102     WRITE(7,129)
103     WRITE(*,130)EO,E1,E2,DE,SAMP
104     WRITE(7,130)EO,E1,E2,DE,SAMP
105     KSAM=SAMP          !# OF SAMPLE CONTAINING CYLINDER
106     K02=EO/ALFA        !WAVEVECTOR^2
107     K0=DSQRT(K02)      !INCIDENT WAVEVECTOR
108     NET=(E2-E1)/DE+1.5
109  C
110  C  THE MAXIMUM INTERMEDIATE ENERGY IS DEDUCED FROM THE ENERGY RANGE
111  C  OF THE PROVIDED MODEL DATA
112     DEMAX=ENEND-ENSTART
113     RMAX=RC(NCIL)
114     DRC=RMAX*1.D-04
115     NK1=1
116     DO 2 K=1,NCIL
117         NK2=RC(K)/DRC + 0.00001 d00
118         DO 3 I=NK1,NK2
119             IF(I.GT.10000)STOP 88
120         3      IND(I)=K
121     2      NK1=NK2+1

```

```

122     IND(10001)=NCIL
123 5     READ(4,*)HC,DNEST,FWHM
124     WRITE(7,132)
125     WRITE(*,132)
126     WRITE(*,133)HC,DNEST,FWHM
127     WRITE(7,133)HC,DNEST,FWHM
128 C
129 C *****
130 C EVALUATION OF THE "SMALL-DISTANCE CORRECTION RADIUS"
131 C THE AVERAGE VALUES OF MU_SCATT AND MU_ABS ARE USED
132 C
133     SS=SS/NCIL
134     SA=SA/NCIL
135     DROSS=5.D-03/(SS+SA)
136 C *****
137 C
138     DXF=RMAX*2.D-04
139     BEXP=DSIGN(4.D 00*DLOG(2.D 00)/FWHM**2,FWHM)
140     WRITE(*,134)BEXP,DROSS
141     WRITE(7,134)BEXP,DROSS
142     DO 25 I=1,10001
143         X=-RMAX+DXF*(I-1)
144 25     FASM(I)=FASD(X,BEXP)
145     READ(4,*)DNITH
146     NITH=DNITH
147     WRITE(*,135)NITH
148     WRITE(7,135)NITH
149     DO 24 ITH=1,NITH
150 24     READ(4,*)DTHG(ITH)
151     NEST=DNEST*1.D-01
152     DRO2=DROSS**2
153     DISTM=4.D 00*RMAX+DSQRT(HC**2+RMAX**2)
154     DVOLS=DPG*RMAX*HC/DNEST
155     DVOLD=((DPG*RMAX*HC)**2)*DEMAX/DNEST
156 C
157 C START OF ANGLE ITERATION
158 C
159     DO 29 ITH=1,NITH
160         WRITE(*,444)DTHG(ITH)
161         WRITE(7,444)DTHG(ITH)
162         DTH=DTHG(ITH)/1.8D 02*PG
163         SDTH=DSIN(DTH)
164         CDTH=DCOS(DTH)
165         DRMAX=2.D 00*RMAX
166         TSRMAX=3.D 00*RMAX*SDTH
167         TCRMAX=3.D 00*RMAX*CDTH
168 C
169 C START OF ENERGY ITERATION
170 C
171     DO 30 IE=1,NET
172         EP=E1+DE*(IE-1)
173 C
174 C ENERGY TRANSFER IS DEFINED LIKE FOLLOWS EP=E0-EF
175 C
176         EF=E0-EP
177         IF(EF.LT.0.D 00)GO TO 30
178         WRITE(*,555)EP
179         WRITE(7,555)EP
180         KF2=EF/ALFA
181         KF=DSQRT(KF2)
182         DO 4 I=1,NCIL
183             SCS(I)=0.D 00

```

```

184         SCSC(I)=0.D 00
185         VOLS(I)=0.D 00
186         DO 4 K=1,NCIL
187     4       SCD(I,K)=0.D 00
188         DISTM=4.D 00*RMAX+DSQRT((2.D 00*RMAX)**2+HC**2)
189     C
190     C  START OF INTEGRATION
191     C
192         DO 6 IRAND=1,10
193             JJ=JSTAR(IRAND)
194         DO 6 IEST=1,NEST
195             R1=RMAX*RANDUN(JJ)
196             INDC=INT(R1/DRC+1.00001D 00)
197             K1=IND(INDC)
198             EI=(EO+ENSTART)+DEMAX*RANDUN(JJ)
199             TH1=DPG*RANDUN(JJ)
200             X1=R1*DCOS(TH1)
201             Y1=R1*DSIN(TH1)
202             Z1=HC*RANDUN(JJ)
203             IFASC=INT((X1+RMAX)/DXF+1.5D 00)
204             FASC=FASM(IFASC)
205             R2=RMAX*RANDUN(JJ)
206             INDC=INT(R2/DRC+1.00001D 00)
207             K2=IND(INDC)
208             TH2=DPG*RANDUN(JJ)
209             X2=R2*DCOS(TH2)
210             Y2=R2*DSIN(TH2)
211             Z2=HC*RANDUN(JJ)
212     C
213     C  CALCULATION OF THE TWO SCATTERING POINTS
214     C  THE FIRST ONE IS USED FOR SINGLE AND DOUBLE SCATTERING
215     C
216         X0=X1
217         Y0=-DRMAX
218         Z0=Z1
219         CALL INTERC(X0,Y0,X1,Y1,TAUI,NTAUI)
220         XF=X1+TSRMAX
221         YF=Y1+TCRMAX
222         ZF=Z1
223         CALL INTERC(X1,Y1,XF,YF,TAUUS,NTAUUS)
224         CALL INTERC(X1,Y1,X2,Y2,TAUD,NTAUD)
225         XFD=X2+TSRMAX
226         YFD=Y2+TCRMAX
227         ZFD=Z2
228         CALL INTERC(X2,Y2,XFD,YFD,TAUU,NTAUU)
229     C
230     C  TAU1: FLIGHTPATHS INCOMING BEAM SINGLE AND DOUBLE
231     C  TAUUS: FLIGHTPATHS OUTGOING BEAM SINGLE
232     C  TAUD: FLIGHTPATHS FROM SINGLE TO DOUBLE SCATTERING EVENT
233     C  TAUU: FLIGHTPATHS OUTGOING BEAM DOUBLE
234     C  NTAU*: NUMBER OF FLIGHTPATHS IN DIFFERENT CYLINDERS
235     C  CALCULATION OF THE ABSORPTION EXPONENT INCOMING BEAM (SING+DOUB)
236     C
237         DRY=Y1-Y0
238         D12=DRY
239         XEI=0.D 00
240         IF(NTAUI-2)12,13,13
241     13       DO 7 I=2,NTAUI
242             DI=D12*(TAUI(I)-TAUI(I-1))
243             YS=Y0+DRY*(TAUI(I)+TAUI(I-1))*5.D-01
244             INDC=INT(DSQRT(X0**2+YS**2)/DRC+1.00001D 00)
245             KE=IND(INDC)

```



```

246      MUT=MUA0(KE)/DSQRT(E0)+MUS(KE)
247      7      XEI=XEI+DI*MUT
248      12      DI=D12*(1.D 00-TAUI(NTAUI))
249      MUT=MUA0(K1)/DSQRT(E0)+MUS(K1)
250      XEI=XEI+DI*MUT
251  C
252  C  CALCULATION OF THE ABSORPTION EXPONENT OUTGOING BEAM (SINGLE)
253  C
254      DRX=XF-X1
255      DRY=YF-Y1
256      D12=DSQRT(DRX**2+DRY**2)
257      XEUS=0.D 00
258      IF(NTAUUS-2)14,15,15
259      15      DO 8 I=2,NTAUUS
260              DI=D12*(TAUUS(I)-TAUUS(I-1))
261              TAUM=(TAUUS(I)+TAUUS(I-1))*5.D-01
262              XS=X1+DRX*TAUM
263              YS=Y1+DRY*TAUM
264              INDC=INT(DSQRT(XS**2+YS**2)/DRC+1.00001D 00)
265              KE=IND(INDC)
266              MUT=MUA0(KE)/DSQRT(EF)+MUS(KE)
267      8      XEUS=XEUS+DI*MUT
268      14      DI=D12*TAUUS(1)
269      MUT=MUA0(K1)/DSQRT(EF)+MUS(K1)
270      XEUS=XEUS+DI*MUT
271  C
272  C  CALCULATION OF THE ABSORPTION EXPONENT OUTGOING BEAM (DOUBLE)
273  C
274      DRX=XFD-X2
275      DRY=YFD-Y2
276      D12=DSQRT(DRX**2+DRY**2)
277      XEU=0.D 00
278      IF(NTAUU-2)16,18,18
279      18      DO 9 I=2,NTAUU
280              DI=D12*(TAUU(I)-TAUU(I-1))
281              TAUM=(TAUU(I)+TAUU(I-1))*5.D-01
282              XS=X2+DRX*TAUM
283              YS=Y2+DRY*TAUM
284              INDC=INT(DSQRT(XS**2+YS**2)/DRC+1.00001D 00)
285              KE=IND(INDC)
286              MUT=MUA0(KE)/DSQRT(EF)+MUS(KE)
287      9      XEU=XEU+DI*MUT
288      16      DI=D12*TAUU(1)
289      MUT=MUA0(K2)/DSQRT(EF)+MUS(K2)
290      XEU=XEU+DI*MUT
291  C
292  C  CALCULATION OF THE ABSORPTION EXPONENT INTERMEDIATE BEAM (DOUBLE)
293  C
294      DRX=X2-X1
295      DRY=Y2-Y1
296      D122=DRX**2+DRY**2+(Z2-Z1)**2
297      D12=DSQRT(D122)
298      XED=0.D 00
299      IF(NTAUD-2)19,20,20
300      20      DO 10 I=2,NTAUD
301              DI=D12*(TAUD(I)-TAUD(I-1))
302              TAUM=(TAUD(I)+TAUD(I-1))*5.D-01
303              XS=X1+DRX*TAUM
304              YS=Y1+DRY*TAUM
305              INDC=INT(DSQRT(XS**2+YS**2)/DRC+1.00001D 00)
306              KE=IND(INDC)
307      MUT=MUA0(KE)/DSQRT(EI)+MUS(KE)

```

```

308      10          XED=XED+DI*MUT
309      19          DI=D12
310          IF (NTAUD) 22,22,23
311      23          DI=D12*TAUD(1)
312          MUT=MUAO(K1)/DSQRT(EI)+MUS(K1)
313          XED=XED+DI*MUT
314          DI=D12*(1.D 00-TAUD(NTAUD))
315      22          MUT=MUAO(K2)/DSQRT(EI)+MUS(K2)
316          XED=XED+DI*MUT
317          SCS(K1)=SCS(K1)+DEXP(-XEI-XEUS)*R1*FASC
318          VOLS(K1)=VOLS(K1)+R1*FASC
319      C
320      C  COS1 IS THE ANGLE BETWEEN INCOMING AND INTERMEDIATE BEAMS
321      C  COS2 IS THE ANGLE BETWEEN INTERMEDIATE AND OUTGOING BEAMS
322      C
323          COS1=(X2-X1)/D12
324          COS2=(CDTH*(X2-X1)+SDTH*(Y2-Y1))/D12
325      C
326      C  CALCULATION OF S(Q,E) FOR THE VARIOUS SCATTERING ANGLES
327      C
328          ETINT=EO-EI
329          THETA1=DACOS(COS1)
330      C
331          ISA=(THETA1-SAMOD(1))/RADDSAMO+1.5D00
332          IF (ISA.LT.1) ISA=1
333          IF (ISA.GT.NSAMOD) ISA=NSAMOD
334          IDE=(ETINT-ENMOD(1))/DENMOD+1.5D00
335          IF (IDE.LT.1) IDE=1
336          IF (IDE.GT.NENMOD) IDE=NENMOD
337          SDSA1 = SMOD(ISA,IDE)
338      C
339          THETA2=DACOS(COS2)
340          ETINT=EI-EF
341          ISA=(THETA2-SAMOD(1))/RADDSAMO+1.5D00
342          IF (ISA.LT.1) ISA=1
343          IF (ISA.GT.NSAMOD) ISA=NSAMOD
344          IDE=(ETINT-ENMOD(1))/DENMOD+1.5D00
345          IF (IDE.LT.1) IDE=1
346          IF (IDE.GT.NENMOD) IDE=NENMOD
347          SDSA2=SMOD(ISA,IDE)
348      C
349      C  END OF CALCULATION OF S(Q,E)
350      C
351          IF (K1.NE.K2)
352      *          SCD(K1,K2)=SCD(K1,K2)+DEXP(-XEI-XED-XEU)*R1*R2/D122*
353      *          FASC*SDSA1*SDSA2
354          IF (K1.EQ.K2)
355      *          SCD(K1,K2)=SCD(K1,K2)+DEXP(-XEI-XED-XEU)*R1*R2*FASC*
356      *          DIST2(D122,DRO2)*SDSA1*SDSA2
357          ISA=(THETA2-SAMOD(1))/RADDSAMO+1.5D00
358          IF (ISA.LT.1) ISA=1
359          IF (ISA.GT.NSAMOD) ISA=NSAMOD
360          IDE=(ETINT-ENMOD(1))/DENMOD+1.5D00
361          IF (IDE.LT.1) IDE=1
362          IF (IDE.GT.NENMOD) IDE=NENMOD
363          SDSA2C=SMOD(ISA,IDE)
364          SCSC(K1)=SCSC(K1)+DEXP(-XEI-XEUS)*R1*FASC*SDSA1*SDSA2C
365      6          CONTINUE
366      C
367      C  END OF INTEGRATION
368      C
369          DO 11 I=1,NCIL

```

```

370      TRAS=SCS(I)/VOLS(I)
371      SCS(I)=SCS(I)*DVOLS
372      SCSC(I)=SCSC(I)*DVOLS*DEMAX
373      VOLS(I)=VOLS(I)*DVOLS
374      DO 21 K=1,NCIL
375          SCORR(I,K)=0.D 00
376          IF(I.EQ.K) SCORR(I,K)=DROSS*SCSC(I)*MUS(I)**2/QPG
377      21      SCD(I,K)=SCD(I,K)*DVOLD*MUS(I)*MUS(K)/QPG**2 +
378      +      SCORR(I,K)
379      ISA=(DTH-SAMOD(1))/RADDSAMO+1.5D00
380      IF(ISA.LT.1) ISA=1
381      IF(ISA.GT.NSAMOD) ISA=NSAMOD
382      IDE=(EP - ENMOD(1))/DENMOD+1.5D00
383      IF(IDE.LT.1) IDE=1
384      IF(IDE.GT.NENMOD) IDE=NENMOD
385      SDSAS=SMOD(ISA,IDE)
386      SCS(I)=SCS(I)*SDSAS*MUS(I)/QPG
387      WRITE(*,222)SCS(I),VOLS(I),TRAS
388      WRITE(7,222)SCS(I),VOLS(I),TRAS
389      WRITE(*,222)(SCD(I,K),SCORR(I,K),K=1,NCIL)
390      11      WRITE(7,222)(SCD(I,K),SCORR(I,K),K=1,NCIL)
391      EMME=0.D 00
392      DO 26 I=1,NCIL
393      26      EMME=EMME+SCD(KSAM,I)
394      DO 27 I=1,NCIL
395          IF(I.EQ.KSAM)GO TO 27
396      27      EMME=EMME+SCD(I,KSAM)
397          CONTINUE
398      SGAMMA=0.D 00
399      DO 28 I=1,NCIL
400          IF(I.NE.KSAM)SGAMMA=SGAMMA+SCS(I)+SCD(I,I)
401      DO 28 K=1,NCIL
402      28      IF(I.NE.K.AND.I.NE.KSAM.AND.K.NE.KSAM)SGAMMA=SGAMMA+
403      +      SCD(I,K)
404          WRITE(*,222)EMME,SGAMMA
405          WRITE(7,222)EMME,SGAMMA
406      30      CONTINUE
407      29 CONTINUE
408      STOP
409      111 FORMAT(8F12.4)
410      112 FORMAT(A50)
411      113 FORMAT(1X,'PLEASE ENTER NAME OF INPUT FILE INCL. EXTENSION')
412      114 FORMAT(1X,'PLEASE ENTER NAME OF OUPUT FILE INCL. EXTENSION')
413      115 FORMAT(1X,'PLEASE ENTER NAME OF MODEL FILE INCL. EXTENSION')
414      116 FORMAT(1X,'*****')
415      117 FORMAT(1X,'* MULTIPLE SCATTERING CALCULATION *')
416      118 FORMAT(1X,'* CYLINDRICAL CELL *')
417      119 FORMAT(/1X,'NAME OF INPUT FILE: ',A50)
418      120 FORMAT(1X,'NAME OF OUTPUT FILE: ',A50)
419      121 FORMAT(1X,'NAME OF MODEL FILE: ',A50,/)
420      122 FORMAT(1X,'NUMBER OF DIFFERENT BLOCKS: ',I2)
421      123 FORMAT(/1X,'BLOCK ',I2,'*****',/)
422      124 FORMAT(1X,'NUMBER OF DIFFERENT CYLINDERS: ',I2,/)
423      126 FORMAT(7X,'RADIUS MUS MUA ')
424      127 FORMAT(1X,'CYL',I2,F5.2,3X,2F6.3)
425      129 FORMAT(/1X,'EINCI ESTART EEND DENERGY CYL_WITH_SAM')
426      130 FORMAT(1X,F5.2,2X,F7.2,2X,F7.2,2X,F5.2,4X,F5.2)
427      132 FORMAT(/1X,'CONTHEIGHT #_OF_LOOPS FWHM ')
428      133 FORMAT(1X,F4.1,8X,F12.1,2X, F5.2)
429      134 FORMAT(1X,'BEXP=',G13.4,' DROSS=',G13.4)
430      135 FORMAT(1X,'NUMBER OF DIFFERENT ANGLES: ',I3,/)
431      222 FORMAT(6G13.4)

```

```

432 333 FORMAT(F10.3,F12.0,4F10.4)
433 444 FORMAT(/,' SCATTERING ANGLE=',F10.3,/)
434 555 FORMAT(/,' ENERGY TRANSFER=',F10.3,/)
435     END
436
437 C23456789012345678901234567890123456789012345678901234567890123456789012
438 C THIS SUBROUTINE CALCULATES ALL FLIGHTPATH FOR EACH CYLINDER FOR SIN-
439 C GLE AND DOUBLE SCATTERING AND CHOOSES THOSE USEFUL AND SORTING THEM
440 SUBROUTINE INTERC(X1,Y1,X2,Y2,TAU,NTAU)
441     IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
442     DIMENSION TV(40),TAU(40)
443     COMMON /CILN/ RC(20),NCIL
444     DX=X2-X1
445     DY=Y2-Y1
446     DIST=DX**2+DY**2
447     DISTI=1.D 00/DIST
448     B=-X1*DX-Y1*DY
449     C=-(X1*Y2-Y1*X2)**2
450     IV=1
451     DO 1 IC=1,NCIL
452         I=NCIL-IC+1
453         DISC=DIST*RC(I)**2+C
454         IF(DISC.LT.0.D 00)GO TO 2
455         DISC=DSQRT(DISC)
456         TV(IV)=(B-DISC)*DISTI
457         IV=IV+1
458         TV(IV)=(B+DISC)*DISTI
459     1 IV=IV+1
460     2 IT=IV-1
461     IV=1
462     DO 3 I=1,IT,2
463         IF(TV(I).LT.0.D 00.OR.TV(I).GT.1.D 00)GO TO 3
464         TAU(IV)=TV(I)
465         IV=IV+1
466     3 CONTINUE
467     DO 4 IC=2,IT,2
468         I=IT-IC+2
469         IF(TV(I).LT.0.D 00.OR.TV(I).GT.1.D 00)GO TO 4
470         TAU(IV)=TV(I)
471         IV=IV+1
472     4 CONTINUE
473     NTAU=IV-1
474     RETURN
475     END
476 C -----
477 C
478 C RANDUN FUNCTION IS USED TO GET RANDOM NUMBERS
479 C
480 REAL*8 FUNCTION RANDUN(IDUM)
481 PARAMETER (MBIG=1000000000,MSEED=161803398,MZ=0,FAC=1.E-9)
482 DIMENSION MA(55)
483 DATA IFF /0/
484 IF(IDUM.LT.0.OR.IFF.EQ.0)THEN
485     IFF=1
486     MJ=MSEED-IABS(IDUM)
487     MJ=MOD(MJ,MBIG)
488     MA(55)=MJ
489     MK=1
490     DO 11 I=1,54
491         II=MOD(21*I,55)
492         MA(II)=MK
493         MK=MJ-MK

```

```

494         IF(MK.LT.MZ)MK=MK+MBIG
495         MJ=MA(II)
496     11 CONTINUE
497         DO 13 K=1,4
498             DO 12 I=1,55
499                 MA(I)=MA(I)-MA(1+MOD(I+30,55))
500                 IF(MA(I).LT.MZ)MA(I)=MA(I)+MBIG
501     12 CONTINUE
502     13 CONTINUE
503         INEXT=0
504         INEXTP=31
505         IDUM=1
506     ENDIF
507         INEXT=INEXT+1
508         IF(INEXT.EQ.56)INEXT=1
509         INEXTP=INEXTP+1
510         IF(INEXTP.EQ.56)INEXTP=1
511         MJ=MA(INEXT)-MA(INEXTP)
512         IF(MJ.LT.MZ)MJ=MJ+MBIG
513         MA(INEXT)=MJ
514         RANDUN=DBLE(MJ*FAC)
515     RETURN
516     END
517
518 C -----
519 C
520 C FUNCTION TO SIMULATE THE BEAM PROFILE
521 C
522     REAL*8 FUNCTION FASD(X,BEXP)
523     IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
524     FASD=1.D 00
525     IF(BEXP.LT.O.D 00)RETURN
526     FASD=DEXP(-BEXP*X**2)
527     RETURN
528     END
529 C -----
530 C
531 C CALCULATION OF THE SQUARED AND CORRECTED DISTANCE
532 C
533     REAL*8 FUNCTION DIST2(RG,DRO)
534     IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
535     DIST2=1.D 00/RG
536     IF(RG.GT.DRO)RETURN
537     DIST2=0.D 00
538     RETURN
539     END

```

## Programme zur Berechnung des Hoshino-Potential

```

1  C*****
2  C                                     *
3  C   Calculation of S(q,w) and Memory function N(q,t) *
4  C       for an arbitrary q-value                                     *
5  C                                     *
6  C*****
7  PROGRAM MAIN
8  C
9      IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
10 CHARACTER*20 SQNAME
11 C
12 COMMON/INPUT/ T, DEN, SQNAME
13 C
14 C----- Input parameters for Rb -----
15 C
16 PRINT*, 'temperature? [K]:'
17 READ(*,*) T
18 PRINT*, 'particle density [1/A**3]:'
19 READ(*,*) DEN
20 c T=1400
21 c DEN=0.00745854
22 DEN = DEN * (0.5291771D0)**3
23 C
24 OPEN(6, FILE='SKOME.DAT', STATUS='UNKNOWN', ACCESS='SEQUENTIAL')
25 OPEN(7, FILE='MEMORY.DAT', STATUS='UNKNOWN', ACCESS='SEQUENTIAL')
26 OPEN(31, FILE='FREQUENCIES.DAT', STATUS='UNKNOWN')
27 OPEN(33, FILE='LOGFILE.TXT', STATUS='UNKNOWN')
28 OPEN(35, FILE='CheckSzu.TXT', STATUS='UNKNOWN')
29 C
30 C----- Read q-value -----
31 C
32 PRINT*, 'name of S(Q)-datafile:'
33 READ(*, '(A)') SQNAME
34 c SQNAME='SofQ1400.dat'
35 QSTART=0.05
36 DO 4231 k=1,1000
37     Q=QSTART+(k-1)*0.05
38 C
39 C----- QVALUE : atomic unit -----
40 C
41     QVALUE = Q*0.5291771D0
42
43 C
44 C----- Calculation of the frequencies WL(q) and W0(q) -----
45 C
46 WRITE(33,*) ' --- START: OMEGA ---'
47 C
48 CALL OMEGA(QVALUE, WLO, WTO, WOO, WOTHER2)
49 C
50 C----- conversion fro meV to ps-1
51 WLOPS=WLO/0.6584696
52 WTOPS=WT0/0.6584696
53 WOOPS=WOO/0.6584696
54 C
55 WRITE(33,*) 'Q, WOOPS,WLOPS,WTOPS = '
56 WRITE(33,100) Q, WOOPS, WLOPS, WTOPS
57 WRITE(31,100) Q, WOOPS, WLOPS, WTOPS
58 100 FORMAT(f5.2,2x,f12.3,2x,f12.3,2x,f12.3)
59 C

```

```

60 C----- Calculation of S(q,w) -----
61 C
62     CALL SKOME(QVALUE,WLO,WOO,WOTHER2)
63 C
64     WRITE(33,*) ' --- Finish SKOME ---'
65 C
66 C----- Calculation of N(q,t) -----
67 C
68     CALL MEMORY(WLO,WOO)
69 C
70     WRITE(33,*) ' --- Finish MEMORY ---'
71 C
72 C----- OUTPUT -----
73 C     --->
74 C         S(k,w): SKOME.DAT
75 C         N(k,t): MEMORY.DAT
76 C-----
77 C
78     IF (Q.GE.4) GOTO 555
79 4231 CONTINUE
80 555 STOP
81     CLOSE(6)
82     CLOSE(7)
83     STOP
84     END
85 C*****
86 C                                     *
87 C   Calculation of longitudinal and transverse frequencies *
88 C           in q - space                                     *
89 C                                     *
90 C*****
91     SUBROUTINE OMEGA(QVALUE,WLO,WTO,WOO,WOTHER2)
92 C
93     IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
94     CHARACTER*20 SQNAME
95 C
96     PARAMETER (KMAXI = 110)
97 C
98     COMMON/INPUT/ T, DEN, SQNAME
99 C
100     DIMENSION SQ(KMAXI),Q(KMAXI),QL(101),VQL(101)
101     DIMENSION Q0(1),SQ0(1)
102     DIMENSION FL1(101),FT1(101),FL2(KMAXI),FT2(KMAXI)
103 C
104 C----- INPUT FILES -----
105 C
106     OPEN(1,FILE=SQNAME, STATUS='OLD',ACCESS='SEQUENTIAL')
107 C
108 C---- READ IN THEORETICAL S(Q)(MHNC) AND V(Q)(Pseudopot. theory) ----
109 C     ===== N.B. : Q(I),VQ(I) IN A.U. =====
110 C
111     DO 10 I = 1, KMAXI
112         READ(1,*) Q(I),SQ(I)
113         Q(I)=Q(I) * 0.5291771
114 10 CONTINUE
115 C
116     DQ = Q(2) - Q(1)
117     WRITE(33,*) 'DQ=',DQ
118 C
119 C----- Interpolation of SQ(I) at Q = QVALUE -----
120 C
121     Q0(1) = QVALUE

```

```

122 C
123 WRITE(33,*) '--- START INTERPOLATION SQ(I)'
124 C
125 CALL S3N(Q,SQ,KMAXI,Q0,SQ0,1)
126 SQI = SQ0(1)
127 WRITE(33,*) ' SQI = ',SQI
128 C
129 WRITE(33,*) '--- FINISH INTERPOLATION SQ(I)'
130 C
131 C-----
132 C---- Calculation of vq(q) at q = qvalue -----
133 C
134 WRITE(33,*) ' -- START: PAIRPOT '
135 WRITE(33,*) ' QVALUE: ', QVALUE
136 C
137 CALL PAIRPOT(QVALUE,VQVAL,1)
138 C
139 WRITE(33,*) ' -- CALLED: PAIRPOT '
140 C
141 VQVAL1 = VQVAL
142 C
143 WRITE(33,*) ' VQVAL1 =', VQVAL1
144 C-----
145 C ---- First term: thermal velocity term ---
146 C
147 c ---- Value for Na R/M: [meV^2/(K*au^2)] !!!!
148 c WOTHER2 = 5.56D-2*T*QVALUE**2
149 c ---- Value for Rb R/M: [meV^2/(K*au^2)] !!!!
150 c WOTHER2 = 1.5007281D-2*T*QVALUE**2
151 WRITE(33,*) ' WOTHER2 =', WOTHER2
152 WRITE(33,*) ' T =', T
153 C
154 C----- q' integration q' = Q(K) = QD -----
155 C
156 DO 30 K = 1, KMAXI
157 QD = Q(K)
158 C
159 IF(K.EQ.1) GO TO 45
160 C
161 C----- Q integration -----
162 C
163 DO 40 L = 1, 101
164 C
165 IF(QD.LE.QVALUE) THEN
166 DQQ = 2.0D0*QD/100.0D0
167 QL(L)= REAL(L-1)*DQQ + QVALUE - QD
168 ELSE
169 DQQ = 2.0D0*QVALUE/100.0D0
170 QL(L)= REAL(L-1)*DQQ + QD - QVALUE
171 ENDIF
172 C
173 QVAL = QL(L)
174 C
175 CALL PAIRPOT(QVAL,VQV,2)
176 C
177 VQL(L) = VQV
178 C
179 B1 = 1.0D0/(4.0D0*(QVALUE**3)*QD)
180 B2 = ((QD+QVALUE)*(QD-QVALUE)-QL(L)**2)**2
181 FL1(L) = B1*B2*VQL(L)*QL(L)
182 C1 = ((2.0D0*QVALUE*QL(L))**2)-B2
183 FT1(L) = B1*VQL(L)*C1*QL(L)

```



```

184      40      CONTINUE
185      C
186          CALL TRAPE(FL1,1,101,DQQ,FL1SUM)
187          CALL TRAPE(FT1,1,101,DQQ,FT1SUM)
188      C
189          GO TO 35
190      C
191      45      FL1SUM = 2.0D0*QVALUE**2*VQVAL1
192             FT1SUM = 0.0D0
193      C
194      35      B5      = (SQ(K)-1.0D0)*QD**2
195      C
196             CALL PAIRPOT(QD,VQD,3)
197      C
198             B6      = (2.0D0/3.0D0)*VQD*QD**2
199             B7      = FL1SUM-B6
200             FL2(K) = B5*B7
201             C4      = FT1SUM - B6*2.0D0
202             FT2(K) = 0.5D0*B5*C4
203      30      CONTINUE
204      C
205          CALL TRAPE(FL2,1,KMAXI,DQ,FL2SUM)
206          CALL TRAPE(FT2,1,KMAXI,DQ,FT2SUM)
207      C
208      C----- Second term -----
209      C
210      c          WL2 = 4.47D+2*FL2SUM
211      c          WT2 = 4.47D+2*FT2SUM
212      c----- the numeric factor is antiproportional to the mass of
213      c----- Sodium. To get the scaling to Rubidium we created
214      c----- a proportional factor MNa/MRb
215             FATRB = 22.990/85.468
216             WL2 = 4.47D+2*FL2SUM*FATRB
217             WT2 = 4.47D+2*FT2SUM*FATRB
218      C
219      C----- Third term -----
220      C
221      c          W3RD2 = 1.77D+4*DEN*QVALUE**2*VQVAL1
222             W3RD2 = 1.77D+4*DEN*QVALUE**2*VQVAL1*FATRB
223      C
224      C----- WL : (Longitudinal frequency)*h/(2*PAI) [meV]
225      C----- WT : (Transverse frequency)*h/(2*PAI) [meV]
226      C
227             WLO = DSQRT(3.0D0*WOTHER2 + WL2 + W3RD2)
228             WLO = DSQRT(WOTHER2 + WT2)
229             W00 = DSQRT(WOTHER2/SQI)
230      C
231      C----- FILE CLOSE -----
232      C
233             CLOSE(1)
234      C
235             RETURN
236             END
237      C*****
238      C
239      C          Integration by Trapezoid Formula
240      C
241      C          F(I) : I = I1, IN --- function
242      C          DIV : mesh
243      C          FSUM : result
244      C*****
245      SUBROUTINE TRAPE(F,I1,IN,DIV,FSUM)

```

```

246 C
247     IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
248     DIMENSION F(1)
249 C
250     SUM = 0.0D0
251 C
252     DO 100 I = I1+1, IN-1
253         SUM = SUM + F(I)
254 100 CONTINUE
255 C
256
257     FSUM = (0.5D0*(F(I1) + F(IN)) + SUM)*DIV
258 C
259     RETURN
260     END
261 C*****
262 C                                     *
263 C   Fourier Transform of PAIR POTENTIAL --- Rb - Rb --- *
264 C                                     *
265 C   ===== Atomic Unit ===== *
266 C                                     *
267 C   DIELECTRIC FUNCTION --- ICHIMARU-UTSUMI *
268 C   VALUES OF SG(0) ----- YASUHARA *
269 C   PSEUDOPOTENTIAL ----- HHWY *
270 C*****
271     SUBROUTINE PAIRPOT(QVALUE,VQVAL,iSzu1)
272 C
273     IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
274     character*20 SQNAME
275 C
276     COMMON/INPUT/ T, DEN, SQNAME
277 C
278     DIMENSION SG00(1),RS0(1),Q(1),G(1),FNQ22(1),VQ(1)
279 C-----
280 C
281 C   INPUT PARAMETERS --- Na
282 C
283 C   DATA Z2/1.0D0/
284 C   DATA NDQ/10/,MAXQ/1000/
285 C   DATA RC2/1.90D0/,A2/10.0D0/,B2/2.0D0/
286 C-----
287 C
288 C   INPUT PARAMETERS --- Rb
289 C
290 C   DATA Z2/1.0D0/
291 C   DATA NDQ/10/
292 C   DATA RC2/2.85D0/,A2/21.0D0/,B2/1.4D0/
293 C-----
294     PAI = 3.141592654D0
295     PAI2 = PAI*PAI
296     PAI4 = 4.0D0*PAI
297 C
298 C----- NUMBER DENSITY OF ELECTRONS -----
299 C
300     DENEL = DEN*Z2
301 C
302 C----- FERMI WAVENUMBER -----
303 C
304     QF = (3.0D0*PAI2*DENEL)**(1.0D0/3.0D0)
305     RS = (3.0D0/(4.0D0*PAI*DENEL))**(1.0D0/3.0D0)
306 c     if(iSzu1.EQ.1) write(35,*)' Q: ',QVALUE
307 c     if(iSzu1.EQ.1) write(35,*)' QF: ',QF

```

```

308 c      if(iSzul.EQ.1) write(35,*)' RS: ',RS
309      QF2 = 2.0D0*QF
310      DQ  = QF/NDQ
311      N2QF = 2*NDQ+1
312 c
313 c----- VALUES OF SG(0) -----
314 c
315      RSO(1) = RS
316 c
317      CALL SGZERO(RSO,SG00)
318 c
319      SG0 = SG00(1)
320 c
321 c----- G(Q) : ICHIMARU - UTSUMI local field correction -----
322 c
323      CALL COEF(RS,SG0,GAM0,B,C)
324 c
325 c-----
326 c      Q -- Q IN A.U.
327 c      QV=Q/QF
328 c      Q(1) = QVALUE
329 c      QV  = Q(1)/QF
330 c
331 c      CALL IUGO(B,C,QV,GO)
332 c
333 c      G(1) = GO
334 c-----
335 c
336 c      CALCULATION OF INDIRECT PART
337 c
338 c-----
339 c
340 c      J = 1
341 c      IF(QV.LT.1.0D-4) GO TO 201
342 c      GO TO 210
343 c
344 c *** Q = 0 ***
345 c
346 c      201 FNQ22(1)=-1.D0
347 c      VQ(1) = 4.0D0*PAI*Z2**2*( 2.0D0*(0.5D0*RC2**2
348 c      &      - A2*DEXP(-B2*RC2)*(1.0D0 + B2*RC2)/B2**2)
349 c      &      +(PAI/4.0D0/QF)*(1.0D0 - 4.0D0*GAM0/PAI/QF) )
350 c-----
351 c      GO TO 222
352 c
353 c *** Q > 0 ***
354 c
355 c      210 Q2 = Q(J)*Q(J)
356 c      Q4 = Q2*Q2
357 c      X  = Q(J)/QF2
358 c
359 c *** HHWY PSEUDOPOTENTIAL ***
360 c
361 c      CQRC2 = DCOS(Q(J)*RC2)
362 c      SQRC2 = DSIN(Q(J)*RC2)
363 c      V2    = -CQRC2-(A2*Q2*DEXP(-B2*RC2)/(Q2+B2*B2))
364 c      &      *(CQRC2+(B2/Q(J))*SQRC2)
365 c
366 c*****
367 c
368 c      IF(DABS(QV-2.0D0).LT.1.0D-4) GO TO 215
369 c      GO TO 220

```

```

370 C
371 C *** Q = 2*QF ***
372 C
373 215 X0      = -0.5D0/(PAI*QF)
374 EPS1      = X0/(X*X-(1.0D0-G(J))*X0)
375 FNQ22(J) = V2*V2*EPS1
376 C-----
377 GO TO 200
378 C
379 C *** Q >< 2*QF ***
380 C
381 220 ABX     = DABS((1.0D0+X)/(1.0D0-X))
382 X0         = -(1.0D0/(PAI*QF))*(0.5D0+((1.0D0-X*X)/(4.0D0*X))
383 &          *DLOG(ABX))
384 EPS1       = X0/(X*X-(1.0D0-G(J))*X0)
385 FNQ22(J) = V2*V2*EPS1
386 200 VQ(J)  = (PAI4/Q2)*(1.0D0+FNQ22(J))
387 222 CONTINUE
388 C
389 VQVAL = VQ(J)
390 C
391 RETURN
392 END
393 C*****
394 C Calculation of g(0) --- Yasuhara's expression *
395 C *
396 C*****
397 SUBROUTINE SGZERO(RSO,SG00)
398 C
399 IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
400 C
401 c---- Dimension RS and SG0 set to eighth and added values by
402 c---- using the Yasuhara expression
403 c---- modified Call S3N respectively
404 DIMENSION RSO(1),SG00(1),RS(9),SG0(9)
405 DATA RS/1.0D0,2.0D0,3.0D0,4.0D0,5.0D0,6.0D0,7.0D0,8.0D0, 9.0D0/
406 DATA SG0/0.266D0,0.150D0,0.088D0,0.053D0,0.033D0,0.021D0,0.014,
407 & 0.009, 0.006/
408 C
409 CALL S3N(RS,SG0,9,RSO,SG00,1)
410 C
411 RETURN
412 END
413 C*****
414 C *
415 C Calculation of coefficients which appear *
416 C in Ichimaru-Utsumi's local field correction *
417 C *
418 C*****
419 SUBROUTINE COEF(RS,SG0,GAMO,B,C)
420 C
421 IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
422 C
423 DATA A/0.029D0/,B0/0.0621814D0/,B1/9.81379D0/,B2/2.82224D0/,
424 & B3/0.736411D0/
425 C
426 PAI = 3.141592654D0
427 AL = (4.0D0/(9.0D0*PAI))*(1.0D0/3.0D0)
428 X = DSQRT(RS)
429 C
430 GAMO = 0.25D0+(PAI*AL*B0/48.0D0)*(6.0D0*X*X*(1.0D0+B1*X)/
431 & (1.0D0+B1*X+B2*X*X+B3*X*X*X)+X**4*(2.0D0*B2+

```

```

432      &      (B1*B2+3.0D0*B3)*X+2.0D0*B1*B3*X*X)/(1.0D0+B1*X+
433      &      B2*X*X+B3*X*X*X)**2)
434  C
435      B      = (9.0D0/16.0D0)*GAM0-(3.0D0/64.0D0)*(1.0D0-SG0)
436      &      -(16.0D0/15.0D0)*A
437  C
438      C      = -(3.0D0/4.0D0)*GAM0+(9.0D0/16.0D0)*(1.0D0-SG0)
439      &      -(16.0D0/5.0D0)*A
440  C
441      RETURN
442      END
443  C
444  C*****
445  C                                          *
446  C      Calculation of local field correction      *
447  C      === Ichimaru-Utsumi ===                  *
448  C                                          *
449  C*****
450      SUBROUTINE IUG0(B,C,Q,GO)
451  C
452      IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
453  C
454      DATA A/0.029D0/
455  C
456      Q2 = Q*Q
457      Q4 = Q2*Q2
458  C
459      IF(Q.LT.1.0D-4) GO TO 100
460      IF(DABS(Q-2.0D0).LT.1.0D-4) GO TO 200
461  C
462      AQ = ABS((2.0D0+Q)/(2.0D0-Q))
463      GO = A*Q4+B*Q2+C+(A*Q4+(B+(8.0D0/3.0D0)*A)*Q2-C)*
464      &      ((4.0D0-Q2)/(4.0D0*Q))*DLOG(AQ)
465      GO TO 300
466  100 GO = 0.0D0
467      GO TO 300
468  200 GO = A*Q4+B*Q2+C
469  300 RETURN
470      END
471  C
472  C*****
473  C                                          *
474  C      Simpson integral formula                  *
475  C                                          *
476  C*****
477      SUBROUTINE SIMPS0(IS,IF,GK,DIV,GR)
478  C
479      IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
480  C
481      DIMENSION GK(1)
482  C
483      IS1 = IS+1
484      IS2 = IS+2
485      IF1 = IF-1
486      IF2 = IF-2
487      GR1 = 0.0D0
488      GR2 = 0.0D0
489  C
490      DO 10 I = IS1,IF1,2
491          GR1 = GR1+GK(I)
492  10 CONTINUE
493      IF(IF2-IS2) 2,1,1

```

```

494      1 DO 20 J=IS2,IF2,2
495          GR2 = GR2+GK(J)
496      20 CONTINUE
497      2 GR = (GK(IS)+GK(IF)+4.0D0*GR1+2.0D0*GR2)*DIV/3.0D0
498      RETURN
499      END
500 C*****
501 C   Spline Interpolation                               *
502 C*****
503      SUBROUTINE S3N(X,Y,N,XX,YY,NN)
504 C
505      IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
506 C
507      DIMENSION X(110),Y(110),XX(10),YY(10)
508      DIMENSION SM(110),H(110),ALM(110),AMU(110)
509      DIMENSION C(110),P(110),Q(110),U(110)
510 C
511      N1      = N-1
512      AMU(1) = 0.0D0
513      ALM(N) = 0.0D0
514      C(1)   = 0.0D0
515      C(N)   = 0.0D0
516 C
517      DO 110 I = 2,N
518      110      H(I) = X(I)-X(I-1)
519      DO 120 I = 2,N1
520      120      ALM(I) = H(I+1)/(H(I)+H(I+1))
521      DO 130 I = 2,N1
522      130      AMU(I) = 1.0D0-ALM(I)
523      DO 140 K = 2,N
524      140      C(I) = 3.0D0*(ALM(I)*(Y(I)-Y(I-1))/H(I)+AMU(I)
525      &          *(Y(I+1)-Y(I))/H(I+1))
526      P(1) = 2.0D0
527      Q(1) = -AMU(1)/P(1)
528      U(1) = C(1)/P(1)
529      DO 150 K = 1,N1
530      150      P(K) = ALM(K)*Q(K-1)+2.0D0
531      Q(K) = -AMU(K)/P(K)
532      U(K) = (C(K)-ALM(K)*U(K-1))/P(K)
533      SM(N) = U(N)
534      DO 160 I = 1,NN
535      160      K1 = N1-K+1
536      SM(K1) = Q(K1)*SM(K1+1)+U(K1)
537      DO 170 K = 2,N
538      170      XXI = XX(I)
539      IF(XXI.GT.X(K)) GO TO 170
540      J1 = K
541      GO TO 180
542      170 CONTINUE
543      180 J = J1-1
544      SMJ = SM(J)
545      SMJ1 = SM(J1)
546      YJ = Y(J)
547      YJ1 = Y(J1)
548      HJ1 = H(J1)
549      XJ1 = X(J1)-XXI
550      XJ = XXI-X(J)
551      HJ2 = HJ1*HJ1
552      HJ3 = HJ2*HJ1
553      YY(I) = SMJ*XJ1*XJ1*XJ/HJ2-SMJ1*XJ*XJ*XJ1/HJ2+YJ*XJ1*XJ1*
554      &          (2.0D0*XJ+HJ1)/HJ3+YJ1*XJ*XJ*(2.0D0*XJ1+HJ1)/HJ3
555      160 CONTINUE

```

```

556     RETURN
557     END
558 C*****
559 C                                     *
560 C   Calculation of the dynamical structure factor S(k,w)           *
561 C                                     *
562 C*****
563     SUBROUTINE SKOME(QVALUE,WLO,WOO,WTM2)
564 C
565     IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
566 C
567     PAI = 3.141592654D0
568     RPAI = DSQRT(PAI)
569     WRITE(33,*) ' --- Start SKOME ---'
570 C
571 C----- WL : (Longitudinal frequency)*h/(2*PAI) [meV]
572 C----- WT : (Transverse frequency)*h/(2*PAI) [meV]
573 C
574 C----- QQ : Q IN ANGSTROM UNIT -----
575 C
576     QQ = QVALUE/0.5291771D0
577 C
578 C----- TAU/(H/2PAI) : Relaxation time -----
579 C
580     TAU = 0.5D0*RPAI/DSQRT(WLO*WLO - WOO*WOO)
581 C
582 C
583 C----- Calculation of S(k,w) -----
584 C
585     DO 200 M = 1, 100
586 C
587         WX = 0.1D0*REAL(M-1)
588 C
589         SKW = (0.656D0/PAI)*TAU*WTM2
590         &      *(WLO*WLO-WOO*WOO)
591         &      /((WX*TAU*(WX*WX - WLO*WLO))**2
592         &      + (WX*WX - WOO*WOO)**2)
593 C
594         O2SKW = (WX/QQ)**2*SKW
595 C
596         WRITE(6,2000) QQ, WX, SKW,TAU, O2SKW
597     200 CONTINUE
598 C
599     2000 FORMAT(5(D12.4,2X))
600     RETURN
601     END
602 C*****
603 C                                     *
604 C   Calculation of the MEMORY FUNCTION N(K,t)                       *
605 C                                     *
606 C*****
607     SUBROUTINE MEMORY(WLO,WOO)
608 C
609     IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
610 C
611     PAI = 3.141592654D0
612     RPAI = DSQRT(PAI)
613 C
614 C----- WL : (Longitudinal frequency)*h/(2*PAI) [meV]
615 C----- WT : (Transverse frequency)*h/(2*PAI) [meV]
616 C
617 C----- Calculation of N(k,t) -----

```

```

618 | C
619 |     DO 200 M = 1, 100
620 | C
621 | C----- TIME (psec) ; TMEV (meV)-1 -----
622 | C
623 |         TIME = 0.01D0*REAL(M-1)
624 |         TMEV = TIME*1.526D0
625 |         WLSQ = WLO*WLO - W00*W00
626 | C
627 | C----- TAU/(H/2PAI) : Relaxation time -----
628 | C
629 |         TAU = 0.5D0*RPAI/DSQRT(WLSQ)
630 | C
631 |         EXTAU = DEXP(-TMEV/TAU)
632 |         FMEMO = WLSQ*EXTAU
633 | C
634 |         WRITE(7,2000) TIME, TMEV, TAU,EXTAU, FMEMO
635 |     200 CONTINUE
636 | C
637 | 2000 FORMAT(5(D12.4,2X))
638 |     RETURN
639 |     END

```



## Danksagung

Zum Abschluß möchte ich mich bei all denen bedanken, die in unterschiedlichster Art und Weise zu dem Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben. Sollte sich jemand fälschlicherweise in der folgenden Auflistung nicht wiederfinden, ist das reiner Zufall und in keinsten Weise böse Absicht.

An erster Stelle ist hier natürlich Prof. Dr. W.-C. Pilgrim zu nennen, dem ich sowohl für die interessanten Aufgabenstellung als auch für die Betreuung im Rahmen dieser Arbeit danken möchte. Dein mir entgegengebrachtes Vertrauen hat mich nicht nur für die Zeit der Doktorarbeit positiv beeinflusst. Vielen Dank dafür.

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. mult. F. Hensel möchte ich sowohl für die Übernahme des Zweitgutachtens als auch für die interessanten Gespräche während meiner aktiven Zeit in Marburg danken.

Den Herren Prof. Dr. C. von Hänisch und Dr. R. Tonner danke ich für das Mitwirken in der Prüfungskommission.

Den ehemaligen AG Mitglieder Astrid Höhle, Jan Reutzel, Dirk Schneider und Jens Stellhorn möchte ich für die Zeit im Keller danken. Ohne euch wären sowohl die Stunden dort, als auch die langen Messzeiten in Grenoble nur halb so schön gewesen.

Einen der wichtigsten Beiträge zum Gelingen dieser Arbeit haben die Elektronik- und Feinmechanikwerkstätten des Fachbereichs Chemie geliefert. Ohne eure stetige Bereitschaft Unmögliches möglich zu machen, wäre die Probenumgebung niemals einsatzfähig gewesen. Danke hierfür.

I would like to thank the entire BRISP-family. It is still amazing to me how you integrated me in your team and invited me to be part of your family. I'm proud knowing you.

The experiments at the spectrometers would not have been possible without the help of the local contacts as well as the respective technicians. At IN4 these are A. Orrecchini, S. Rols and O. Meulien. At BRISP these are A. Orrecchini as well as A. Laloni.

Ganz am Ende möchte ich mich jedoch bei meiner Frau bedanken, die trotz der wenigen Zeit, die wir täglich haben, über viele Jahre Verständnis für weitere Stunden Schreibeinsatz hatte. Ich liebe dich.

## Lebenslauf

### Persönliche Angaben

Name: Daniel Szubrin  
Geburtsdatum: 09. Juli 1979  
Geburtsort: Kirchen (Sieg)  
Staatsangehörigkeit: deutsch

### Wissenschaftlicher Werdegang

2007-2016 Promotion am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg  
2007 Diplomarbeit am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg zum  
Thema:  
*ESR-spektroskopischen Untersuchungen an 4,4'-Bis(1,2,3,5-dithiadiazolyl)*  
2004-2007 Hauptstudium der Chemie (Diplom) am Fachbereich Chemie der  
Philipps-Universität Marburg  
2001-2004 Grundstudium der Chemie (Vordiplom) am Fachbereich Chemie-Biologie der  
Universität Siegen